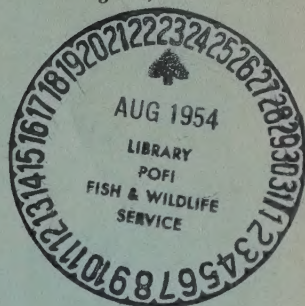


No. 7 (Contribution. B.)

June, 1954



BULLETIN
OF
TOKAI REGIONAL
FISHERIES RESEARCH LABORATORY
FISHERIES AGENCY

水 産 廳

東海區水產研究所研究報告

第 7 号

東 海 区 水 産 研 究 所

東京都中央区月島三号地

昭和 29 年 6 月

TOKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY

TSUKISHIMA, TOKYO, JAPAN

東海区水産研究所研究報告

第 7 号

(昭和 29 年 6 月)

目 次

水 産 生 物

水 産 資 源

田 中 昌 一 (業績 B. No. 119)

年令組成から推定された生残率の比推定による精度計算法—I.

体長により層別して得られた年令組成の場合

田 中 昌 一 (業績 B. No. 121)

体長により層別する二重抽出法によつて推定された年令組成の精度

貝 類

猪 野 峻 (業績 B. No. 120)

サマエ (*Turbo cornutus* SOLANDER) の生態学的研究—I.

環境の相違による棘の消長

藻 類

須藤俊造・梅林 脩 (業績 B. No. 139)

アサクサノリの「アナクサレ病」(新称)について

須藤俊造・梅林 脩 (業績 B. No. 140)

ノリのクサレに対する二、三の薬剤の抑制効果

プランクトン

高 野 秀 昭 (業績 B. No. 142)

八丈島の海産珪藻類(予報)

高 野 秀 昭 (業績 B. No. 143)

簡易な深層プランクトン採集法

海 洋

深 井 麟 之 助 (業績 B. No. 113)

北太平洋赤道附近に於ける栄養塩類の分布に就て

漁 具・漁 法

- 宮 本 秀 明 (業績 B. No. 114)
 罟網にはいる魚は囊の位置・網の種類をどのように選択するか——Ⅰ.
 カイズ・クロダイ
- 宮本秀明・塩田衛二 (業績 B. No. 133)
 罟網にはいる魚は囊の位置・網の種類をどのように選択するか——Ⅱ.
 スマキ・ブリ・イシダイ其他
- 宮本秀明・塩田衛二 (業績 B. No. 136)
 罟網にはいる魚は囊の位置・網の種類をどのように選択するか——Ⅲ.
 ヒラメ・カレイ・アナゴ・ウナギ其他

水 産 機 械

- 源生一太郎・橋本鶴夫 (業績 B. No. 129)
 漁船機関の排気熱を利用する吸取式冷凍機の試作研究
- 松本重一郎・相良順一郎・新井とみ子 (業績 B. No. 141)
 ひき肉の細かさの測定について (チョツパーの研究)

水産物利用及化学

保 蔵・変 敗 要 因

- 天野慶之・尾藤方通・河端俊治 (業績 B. No. 118)
 漁獲直後の処理方法が肉質に及ぼす影響——Ⅰ.
 ソーダカツラ筋肉の解糖作用の相違に就て
- 天野慶之・富谷章子 (業績 B. No. 125)
 冷凍メカジキの緑変現象に関する研究——Ⅱ. 緑変の発生要因に就て
- 戸沢晴巳・興津知明 (業績 B. No. 122)
 ニトロフラン誘導体による細菌脱アミノ反応の阻害に就て

魚介肉・蛋白質

- 松本重一郎・新井とみ子 (業績 B. No. 128)
 れん製品の研究——Ⅳ. すり身と製品との物性的変化について
- 右田正男・岡田 稔 (業績 B. No. 116)
 魚肉の坐りにについて——Ⅲ. 坐りに対する有機変性剤の影響
- 岡田 稔・多田節子 (業績 B. No. 110)
 魚介肉の膨潤——Ⅰ. 酸及びアルカリの影響
- 高橋豊雄・竹井 誠 (業績 B. No. 126)

鰻の吸水について——I. 乾燥方法及び貯蔵の影響

魚油・ビタミン

- 東 秀雄・村山繁雄・田部井菊子 (業績 B. No. 115)
 水産動物油の酸化、重合に関する研究——I.
 酸化、重合による食用油の製造に関する研究
- 東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎 (業績 B. No. 127)
 深海産鮫類肝油の利用に関する研究——IV.
 ユメザメ (*Centroscymnus owstoni* GARMAN) に於ける炭化水素の消長について
- 東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎 (業績 B. No. 130)
 深海産鮫類肝油の利用に関する研究——V.
 ヘラツノザメ類 *Deania* spp. に於ける炭化水素の消長について
- 東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎 (業績 B. No. 131)
 深海産鮫類肝油の利用に関する研究——VI.
 アイザメ類 (*Centrophorus* spp.) の肝油の炭化水素含量について
- 金田尙志・石井清之助 (業績 B. No. 117)
 脂質の栄養価に関する研究——VIII.
 高度不飽和脂肪酸の栄養価及び毒性について (I)
- 金田尙志・荒井君枝 (業績 B. No. 124)
 脂質の栄養価に関する研究——K. アブラザメ重合肝油の栄養
- 金田尙志・桜井寿恵 (業績 B. No. 135)
 脂質の栄養価に関する研究——X. 高級アルコールと脂肪酸
 のエステル的大量投与による白鼠のセボレヤ発生について (その1)
- 金田尙志・石井清之助 (業績 B. No. 123)
 南氷洋産 *Ophiodon* sp. の脂肪酸組成
- 東 秀雄・平尾秀一・山田充阿彌・菊地 嶺 (業績 B. No. 134)
 深海産鮫カエルザメ (*Heteroscymnus longus* TANAKA) のビタミンA含量
- 平尾秀一・山田充阿彌・菊地 嶺 (業績 B. No. 132)
 魚肉のビタミンAに関する研究——I.
 魚体の部位によるビタミンA含量の差異
- 築 瀬 正 明 (業績 B. No. 145)
 水産物のビタミン B₁₂ について——IV.
 「ヒトデ」のビタミン B₁₂ について (其の1)

水産皮革

- 高橋豊雄・田中武夫 (業績 B. No. 109)
 水産皮革の理化学的研究——VI. サメ皮の保蔵について
- 高橋豊雄・田中武夫 (業績 B. No. 111)

- 水産皮革の理化学的研究——Ⅶ. サメ皮の保蔵について (業績 B. No. 111)
 高橋豊雄・田中武夫
 水産皮革の理化学的研究——Ⅷ. 魚皮革の耐熱性に就いて (其の3)
 高 橋 豊 雄 (業績 B. No. 138)
 水産皮革の理化学的研究——Ⅸ. サメ皮の膨潤について (其の1)

TABLE OF CONTENTS

AQUATIC ANIMALS AND PLANTS

Fisheries Resources

- ✓ TANAKA, S. (Contribution B. No. 119)

The method to calculate precision of survival rate estimated from age-composition, by ratio estimate—II. A method applied to age-composition obtained using length for stratification.

- ✓ TANAKA, S. (Contribution B. No. 121)

Precision of age composition of fish estimated by double sampling method using the length for stratification.

Shellfish

- INO, T. (Contribution B. No. 120)

Ecological studies of *Turbo cornutus* SOLANDER—I. Changes of the spines on the shell due to environments.

Aquatic Plants

- SUTO, S. and UMEBAYASHI, O. (Contribution B. No. 139)

On the "Perforating disease" in Nori (*Porphyra*) culture.

- SUTO, S. and UMEBAYASHI, O. (Contribution B. No. 140)

On the suppressing action of some agents on the diseases in Nori (*Porphyra*) culture.

Plankton

- ✓ TAKANO, H. (Contribution B. No. 142)

Preliminary report on the marine diatoms from Hachijo Island, Japan.

- ✓ TAKANO, H.

A simple method for frequent sampling of plankton from deep layers.

OCEANOGRAPHY

- ✓ FUKAI, R. (Contribution B. No. 113)

On the distribution of nutrient salts in the equatorial North Pacific.

FISHING GEAR AND METHODS

- MIYAMOTO, H. (Contribution B. No. 114)

How do fish select positions of and materials for the bag when entering

into "Masu-ami"?—I. Experiments with the black porgy,
Sparus swinhonis GÜNTER.

MIYAMOTO, H. and SHIODA, E. (Contribution B. No. 133)

How do fish select portions and kinds of the bags when entering into
"Masu-ami"?—II. Field tests with the sea bass, *Lateolabrax*
japonicus and several other species.

MIYAMOTO, H. and SHIODA, E. (Contribution B. No. 136)

How do fish select positions and kinds of the bags when entering into
"Masu-ami"?—III. Field tests with flatfishes, eels and other marine
animals.

FISHERIES MACHINERY

GENSHO, I. and HASHIMOTO, T. (Contribution B. No. 129)

Studies on an absorption refrigerating machine utilizing the exhaust
heat of a fishing vessel engine.

MATSUMOTO, J. J., SAGARA, J. and ARAI, T. (Contribution B. No. 141)

On the estimation of the fineness of chopped meat (A study on the chopper).

UTILIZATION AND CHEMISTRY

OF AQUATIC PRODUCTS

Preservation and Cause of Spoilage

AMANO, K., BITO, M. and KAWABATA, T. (Contribution B. No. 118)

Handling effect upon biochemical change in the fish muscle immediately
after catch—I. Difference of glycolysis in the frigate mackerel
killed by various methods.

AMANO, K. and TOMIYA, F. (Contribution B. No. 125)

Studies on the green discoloration of frozen sword fish—II.

Some experiments on the cause of the discoloration.

TOZAWA, H. and OKITSU, T. (Contribution B. No. 122)

Inhibition of bacterial deamination by nitrofurans derivatives.

Muscles and Proteins of Aquatic Animals

MATSUMOTO, J. J. and ARAI, T. (Contribution B. No. 128)

On relationships between physico-chemical properties of paste and steamed
jelly.

MIGITA, M. and OKADA, M. (Contribution B. No. 116)

Setting phenomenon of fish muscle—III. Action of organic denaturants especially on the formation of friable jellies.

OKADA, M. and TADA, S. (Contribution B. No. 110)

Swelling of aquatic animal muscles—I. Influence of pH.

TAKAHASHI, T. and TAKEI, M. (Contribution B. No. 126)

Absorption of water by dried squid meat—I.

Effect of drying process and storage conditions.

Fish Oils and Vitamins

HIGASHI, H. MURAYAMA, S. and Tabei, K. (Contribution B. No. 115)

Studies on the polymerization and oxidation of marine animal oils—I.

Preparation of edible oil from marine animal oils.

HIGASHI, H., KANEKO, T. and SUGII, K. (Contribution B. No. 127)

Studies on the utilization of the liver oil of deep sea sharks—IV.

Hydrocarbon contents in "Yumezame", *Centroscymnus owstoni* GARMAN.

HIGASHI, H., KANEKO, T. and SUGII, K. (Contribution B. No. 130)

Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—V.

Hydrocarbon contents in "Heratsunozame", *Deania* spp.

HIGASHI, H., KANEKO, T. and SUGII, K. (Contribution B. No. 131)

Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—VI.

Hydrocarbon contents in the liver oil of the "Aizame", *Centrophorus* spp.

KANEDA, T. and ISHII, S. (Contribution B. No. 117)

Studies on the nutritive values of lipids—VIII.

Nutritive value or toxicity of highly unsaturated fatty acids (1).

KANEDA, T. and ARAI, K. (Contribution B. No. 124)

Studies on the nutritive value of lipids—K.

Nutritive value of polymerized liver oil of dog fish.

KANEDA, T. and SAKURAI, S. (Contribution B. No. 135)

Studies on the nutritive value of lipids—X. Seborea forming

activity of ester of fatty acids with higher alcohols upon the rats (1).

KANEDA, T. and ISHII, S. (Contribution B. No. 123)

The component fatty acids of *Ophiodon* sp.

HIGASHI, H., HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

(Contribution B. No. 134)

Vitamin A content of "Kaeruzame," *Heteroscymnus longus* Tanaka,
a kind of deep sea sharks.

HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R. Contribution B. No. 132)

Vitamin A in fish meat—I. Variation in the vitamin A content

in fish meat by the anatomical locality.

YANASE, M.

(Contribution B. No. 145)

Studies on vitamin B₁₂ of aquatic animals—IV.

The vitamin B₁₂ of the starfish (1),

Skin and Leather of Aquatic Animals

TAKAHASHI, T. and TANAKA, T.

(Contribution B. No. 109)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—VI.

On the spoilage of shark skin.

TAKAHASHI, T. and TANAKA, T.

(Contribution B. No. 111)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—VII,

On the preservation of shark skin.

TAKAHASHI, T. and TANAKA, T.

(Contribution B. No. 112)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—VIII.

On the heat stability of fish skin and leather (3)

TAKAHASHI, T.

(Contribution B. No. 138)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—K.

Swelling of shark skin (1)

水 産 生 物

AQUATIC ANIMALS AND PLANTS

資 源

Fisheries Resources

貝 類

Shellfish

藻 類

Aquatic plants

プランクトン

Plankton

The Method to Calculate Precision of Survival Rate Estimated from Age-Composition, by Ratio Estimate—II. A Method Applied to Age-Composition Obtained Using Length for Stratification

Syoyiti TANAKA

(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory)

I. Introduction

The author has mentioned in the previous papers that precision of survival rate estimated from age-composition can be calculated by Ratio Estimate¹⁾, and also that accuracy of age-composition can be improved by double sampling in which length is used for stratification²⁾. It is necessary to combine these two methods, which is of course possible, so that we may discuss the precision for the whole series of procedure from length measurement and age-determination to calculation of survival rate.

The method, which is, in principle, of comparing proportions of two age-groups, would be applied, besides to the problem of survival rate, to tracing of a dominant age-group.

Here we shall restrict, for simplicity, our concern to the cases of stratified proportionate and random subsamplings in which the formulae of variances are approximately identical.

II. Formulae of variance

The proportion of a age-group in population (landed fishes) p_a is estimated by following formula

$$p_a'' = \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{L} \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ajtj}'' = \sum_{i=1}^R p_i' p_{ai}''. \quad (1)$$

Now, we consider two age-groups a and α , then the ratio of p_a and p_α is estimated by

$$z'' = \frac{p_a''}{p_\alpha''}, \quad (2)$$

and sampling variance of z'' is, according to the formula of ratio estimate,

Received June 3, 1953. (印刷費負担)

Contributions from Tokai Regional Fisheries Research Laboratory B. No. 119

$$V(z'') = V\left(\frac{p_{a''}}{p_{a''}''}\right) = \frac{(E p_{a''})^2}{(E p_{a''}')^2} \left[\frac{V(p_{a''})}{(E p_{a''}')^2} + \frac{V(p_{a''}')}{(E p_{a''}')^2} - 2 \frac{Cov(p_{a''}, p_{a''}')}{(E p_{a''}') (E p_{a''}')} \right]. \quad (3)$$

In (3) expectations and variances are

$$\left. \begin{aligned} E(p_{a''}) &= p_a, & E(p_{a''}') &= p_a, \\ V(p_{a''}) &= \frac{\sigma_a^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sigma_{a_1}^2, & V(p_{a''}') &= \frac{\sigma_a^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sigma_{a_2}^2, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

and covariance is obtained in the same way as the variances

$$Cov(p_{a''}, p_{a''}') = \frac{Cov(x_a, x_a)}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) Cov_2(x_a, x_a). \quad (5)$$

Then substituting (4) and (5) into (3), we have

$$\begin{aligned} V(z'') &= \frac{p_a^2}{p_a^2} \left[\frac{1}{n} \frac{\sigma_a^2}{p_a^2} + \frac{\sigma_a^2}{p_a^2} - 2 \frac{Cov(x_a, x_a)}{p_a p_a} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \left(\frac{\sigma_{a_1}^2}{p_a^2} + \frac{\sigma_{a_2}^2}{p_a^2} - 2 \frac{Cov_2(x_a, x_a)}{p_a p_a} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

The variances and the covariances in (6) may, in our problem of estimating the proportion, be written in the form of

$$\left. \begin{aligned} \sigma_a^2 &= p_a - p_a^2, & Cov(x_a, x_a) &= -p_a p_a, \\ \sigma_{a_1}^2 &= \sum_{i=1}^R p_i (p_{a_i} - p_a)^2, & Cov_2(x_a, x_a) &= \sum_{i=1}^R p_i (p_{a_i} - p_a)(p_{a_i} - p_a), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

then, (6) becomes

$$V(z'') = \frac{p_a^2}{p_a^2} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{1}{p_a} + \frac{1}{p_a} \right) - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \sum_{i=1}^R p_i \left(\frac{p_{a_i}}{p_a} - \frac{p_{a_i}}{p_a} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

Even if the population parameters in (6) or (8) are unknown, we may obtain the precision attained by substituting the estimates of them calculated from the sample. One of these estimates may be expressed as

$$p_a \approx p_{a''}, \quad (9)$$

and when the size of sample is large, we have approximately

$$\left. \begin{aligned} \sigma_a^2 &\approx p_{a''} - p_{a''}^2, & Cov(x_a, x_a) &\approx -p_{a''} p_{a''}, \\ \sigma_{a_1}^2 &\approx \sum_{i=1}^R \frac{n_i}{n_i - 1} p_{a_i} (p_{a_i} - p_{a''}), & Cov_{a_1}(x_a, x_a) &\approx - \sum_{i=1}^R \frac{n_i}{n_i - 1} p_{a_i} p_{a_i} p_{a''}, \\ \sigma_{a_2}^2 &\approx \sigma_a^2 - \sigma_{a_1}^2, & Cov_2(x_a, x_a) &= Cov(x_a, x_a) - Cov_{a_1}(x_a, x_a), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

where notation $\approx$ means that the right hand is the unbiased estimate of the left hand. However, the variance obtained by substituting these unbiased estimates in general will not be an unbiased estimate.

III. Examples

The above procedures have been applied to the cases of the large sardine and the anchovy on the base of data which also have been used in reference 2. The

results are shown in Tables 1 and 2.

Table 1. Coefficient of variation of x'' , covariances and other information for the large sardine.

Fishing gear: Drift net. Landing port: Saikai, Ishikawa Prefecture.

Fishing season: April-May 1951. Size of sample: $n=876$, $L=1418$.

Age	$p_{x''}$	$p_{x+1}''/p_{x''}$	$C_{x''}$	$Cov(x_{\alpha}, x_n)$	$Cov_w(x_{\alpha}, x_n)$	$Cov_b(x_{\alpha}, x_n)$
II	0.491	}	0.069	-0.1744	-0.1307	-0.0437
III	0.435					
IV	0.103					
V	0.043					
VI	0.018					
		1.082				
		0.236	0.111	-0.0446	-0.0354	-0.0092
		0.420	0.190	-0.0044	-0.0176	0.0132
		0.414	0.298	-0.0008	-0.0068	0.0050

Table 2. Coefficient of variation of x'' , covariances and other information for the anchovy.

Fishing gear: Beach seine. Landing port: Katagai, Chiba Prefecture.

Fishing season: July-September 1951. Size of sample: $n=118$, $L=639$.

Age	$p_{x''}$	$p_{x+1}''/p_{x''}$	$C_{x''}$	$Cov(x_{\alpha}, x_n)$	$Cov_w(x_{\alpha}, x_n)$	$Cov_b(x_{\alpha}, x_n)$
0	0.566	}	0.143	-0.1834	-0.0712	-0.1122
I	0.324					
II	0.112					
		0.573				
		0.346	0.203	-0.0363	-0.0176	-0.0187

IV. Effect of stratification

To decide the effect of stratification, the formulae and the curves for the increase in information (e) and for the reduction in cost (c) which were led in the previous paper²⁾ are applicable in the same manner when merely replacing σ^2 , σ_w^2 and σ_b^2 by

$$\left. \begin{aligned} C^2 &= \frac{\sigma_{\alpha}^2}{p_{\alpha}^2} + \frac{\sigma_n^2}{p_n^2} - 2 \frac{Cov(x_{\alpha}, x_n)}{p_{\alpha} p_n} \\ C_w^2 &= \frac{\sigma_{\alpha w}^2}{p_{\alpha}^2} + \frac{\sigma_{nw}^2}{p_n^2} - 2 \frac{Cov_w(x_{\alpha}, x_n)}{p_{\alpha} p_n} \\ C_b^2 &= \frac{\sigma_{\alpha b}^2}{p_{\alpha}^2} + \frac{\sigma_{nb}^2}{p_n^2} - 2 \frac{Cov_b(x_{\alpha}, x_n)}{p_{\alpha} p_n} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

respectively. The results of calculation are shown in Tables 3 and 4.

It is obvious from Tables 3 and 4 that the effects of stratification in estimation of the survival rate are just like those in estimation of the age-composition. In case of the large sardine which grow so slowly that length range for age group is

remarkably overlapped with each other, it is difficult to curtail the samples for age-determination more than 20 percent. While, in case of the anchovy, we may reduce the size of sample to about one third of the random sampling.

Table 3. Increase in information e and reduction in size of age sample $(n_r - n)/n_r$, for the large sardine.

Age	e	$e_{L=\infty}(=C_y^2/C_w^2)$	$\frac{n_r - n}{n_r}$	$\lim_{L=\infty} \frac{n_r - n}{n_r} (=C_y^2/C^2)$
II/II	0.134	0.470	0.122	0.320
IV/II	0.117	0.377	0.105	0.274
V/IV	0.041	0.113	0.039	0.101
VI/V	0.021	0.057	0.021	0.051

Table 4. Increase in information e and reduction in size of age sample $(n_r - n)/n_r$, for the anchovy.

Age	e	$e_{L=\infty}(=C_y^2/C_w^2)$	$\frac{n_r - n}{n_r}$	$\lim_{L=\infty} \frac{n_r - n}{n_r} (=C_y^2/C^2)$
I/0	1.022	1.631	0.505	0.620
II/I	1.479	2.735	0.597	0.732

From the above considerations we may conclude that length measurement in the double sampling to expedite age-determination and thereby reduce the cost of investigation is only feasible when fish grow fast comparing with standard deviation of the length in each age group so that σ_y^2/σ_w^2 or C_y^2/C_w^2 is fairly large. When these quantities are not so large, the precision is mostly decided only by the size of sample for age-determination. For this reason we have to examine sufficient numbers of sample at a great amount of cost until some other methods less expensive yet as well effective will be found available.

So far the discussion has been made under the assumption that the primary sampling is at random. However, it is desirable to extend this method to a more practical case of multi-stage. It may be possible, I believe, to utilize the stratification more effectively for age-composition of the large sardine with a well designed primary sampling, a question which should be studied in future.

V. References

- 1) S. TANAKA: "The Method to Calculate Precision of Survival Rate Estimated from Age-Composition, by Ratio Estimate—I. A Method Applied to Random Sampling", *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 18 353~358 (1953). (in Japanese with English synopsis)
- 2) S. TANAKA: "Precision of Age-Composition Estimated by Double Sampling Method Using Length for Stratification", *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 19 (5) (1953)

Precision of Age-Composition of Fish Estimated by Double Sampling Method Using the Length for Stratification.

Syoiti TANAKA

(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory)

I. Use of fish length in a investigation of age-composition.

It would require considerable time and expenses, not speaking of highly expert ability, to examine numbers of samples for determining age of fish from a direct indicator such as the annulus. On the other hand, the length of fish, which is supposed to have a close relation with the age as it increases in accordance with age, can be measured with ease. For this reason, several methods have been tried to curtail the number of samples needed for age-determination by measuring the length of fish in quantities.

A method proposed by BARANOV¹⁾ and recently extended by YOSHIHARA²⁾ is a case substituting the length for age. Besides there have been suggested two expedients for estimating the age-composition by determining age of relatively few samples associated with greater amounts of length measurement. Of them one proposed by YAMANAKA³⁾ is to compute the age-composition by means of least square under the assumptions that the length of fish in each age group is normally distributed with respective mean and variance, parameters which can be estimated from age-determination of few, and that length distribution is to be formed by adding up the normal distributions of the length with respective weight, i. e., proportion of each age group.

In the other method which was introduced by FRIDRIKSSON⁴⁾ in his study of the cod and is now widely employed, the length is regarded as a criterion of stratification. When HODGSON⁵⁾ improved the method, he calculated the number of herring catch by age group in connection with the total landings thereof. It is HODGSON's idea that has been adopted in the investigation of resources of "Iwashi" (Japanese sardine, anchovy and round herring), in which subsample is taken randomly. In the case of the California sardines, the procedure was somewhat modified⁶⁾ to stratified sub-sampling.

The purpose of this paper is to lead from a standpoint of sampling survey for-

mulae for evaluating the precision of age-composition estimated by double samplings used in the investigations for "Iwa-hi" in Japan and for sardines in California, discussing the effect of stratification upon accuracy along with several examples.

Before going further, the writer wishes to thank Mr. M. ISHIDA of this laboratory for assistance in the preparation of English manuscript.

II. Outline of the sampling and the estimating procedure.

The double sampling procedure is as follows. Consider that total number (N) of a population or landed fish is stratified to R Strata by length. Number of fish belonging to i -stratum may be expressed N_i ; its proportion to the total, $p_i (= N_i/N)$; and proportion of a -age group among i -stratum of N_i , p_{ai} .

From such a population, a primary sample of size L is taken out at random to measure length of each fish. Then, sort L fishes by length to each corresponding stratum. If the number of fish of i -stratum is L_i , an unbiased estimate of N_i/N is given by $L_i/L (= p_i')$. As for the subsample, for which age-determination is to be performed, two sampling procedures will be considered. The one is stratified subsampling where n_i fishes ($i=1, 2, \dots, R, \sum_{i=1}^R n_i = n$) are taken out at random from i -stratum of L_i fishes, respectively. In the other, random subsampling, n fishes at random from whole primary sample of L . Then subsample of n fishes is divided by length stratum and by age-group, to calculate p_{ai}'' (proportion of a -age group in i -stratum of n_i fishes).

Introducing a variate x_a which is defined as $x_a=1$ for a -age fish and $x_a=0$ for the other in either stratified or random subsampling, we can estimate p_a , proportion of a -age group in the population, by following formula

$$p_a'' = \bar{x}_a'' = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{aij}'' = \sum_{i=1}^R p_i' \bar{x}_{ai}'' = \sum_{i=1}^R p_i' p_{ai}'', \quad (1)$$

where x_{aij} is the value of x_a of j -fish in i -stratum, and $(')$ and $('')$ mean a variate or a statistic in primary sample and subsample, respectively.

III. Expectation and variance of p_a'' for the stratified subsampling.*

It will be easily verified that p_a'' is an unbiased estimate of p_a as

$$\begin{aligned} E(p_a'') &= E \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R E^{(f)} \left(\frac{L_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{aij}'' \right) \right] = E \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{\sum_{j=1}^{L_i} 1} \sum_{j=1}^{L_i} x_{aij} \right] \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^{N_i} x_{aij} = \bar{x} = p_a, \end{aligned} \quad (2)$$

in which, (f) and (s) represent primary sampling and subsampling, respectively.

As regard to variance, we may express

* Most of notations and mathematical treatment follow these in references 7) and 8).

$$V(p_a'') = V[E^{(f)} p_a''] + EV^{(f)}[p_a''] \quad (3)$$

The first term of (3) is

$$V_f \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R E^{(f)} \left(\frac{L_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{aifj}'' \right) \right] = V_f \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^{L_i} x_{aifj}' \right] = \frac{N-L}{N-1} \frac{\sigma^2}{L}, \quad (3.1)$$

(from the formula of random sampling)

where $\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^{N_i} (x_{aifj} - \bar{x})^2$. For the second term,

$$EV_{fs}^{(f)} \left[\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{aifj}'' \right] = E_f \left[\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^R L_i^2 \frac{L_i - n_i}{L_i - 1} \frac{\sigma_i'^2}{n_i} \right],$$

(from the formula of stratified sampling)

where $\sigma_i'^2 = \frac{1}{L_i} \sum_{j=1}^{L_i} (x_{aifj}' - \bar{x}_{aif})^2$.

When separating (f) into two stage, let us first change sampled individuals under the fixed L_i (h), and secondly change L_i itself (g), then expectation E becomes $EE^{(g)}$, formulated as

$$E_g \left[\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^R L_i^2 \frac{L_i - n_i}{L_i - 1} \frac{1}{n_i} E^{(g)}(\sigma_i'^2) \right].$$

But

$$E_h^{(g)}(\sigma_i'^2) = \frac{L_i - 1}{L_i} \frac{N_i}{N_i - 1} \sigma_i^2,$$

therefore we obtain

$$\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^R \frac{N_i}{N_i - 1} \sigma_i^2 E_g \left[L_i \frac{L_i - n_i}{n_i} \right]. \quad (3.2)$$

If relation between n_i and L_i is given, formula of the variance may be perfected.

1) Subsampling ratio fixed for respective stratum.

In this case, putting $n_i/L_i = r_i$, (r_i is a given constant)

$$E_g \left[L_i \frac{L_i - n_i}{n_i} \right] = \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) E[L_i] = \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) \frac{LN_i}{N}, \quad (3.3)$$

and from (3.1), (3.2) and (3.3) we have

$$V(p_a'') = \frac{N-L}{N-1} \frac{\sigma^2}{L} + \frac{1}{LN} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2. \quad (4)$$

When N and N_i are large, (4) is reduced to

$$V(p_a'') = \frac{\sigma^2}{L} + \frac{1}{LN} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) N_i \sigma_i^2. \quad (4')$$

Further, from $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^R N_i \sigma_i^2 = \sigma_w^2$ and $\sigma^2 = \sigma_b^2 + \sigma_w^2$ and hence

$$\frac{\sigma^2}{L} = \frac{\sigma^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) (\sigma_b^2 + \sigma_w^2),$$

we obtain formula

$$V(p_a'') = \frac{\sigma^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sigma_b^2 + \frac{1}{LN} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{\bar{r}}\right) N_i \sigma_i^2 \quad (5)$$

where $\bar{r} = n/L$. In our subject, the variances are written in the form of

$$\sigma^2 = p_a - p_a^2, \quad \sigma_i^2 = p_{ai} - p_{ai}^2, \quad \sigma_b^2 = \sum_{i=1}^R p_i (p_{ai} - p_a)^2. \quad (6)$$

Hence, (5) becomes

$$V(p_a'') = \frac{1}{n} (p_a - p_a^2) - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R p_i (p_{ai} - p_a)^2 + \frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{\bar{r}}\right) p_i (p_{ai} - p_a)^2. \quad (7)$$

2) The case of proportionate sampling.

If we put $r_i = \bar{r} = n/L$, third term of (5) or (7) vanish and we have

$$V(p_a'') = \frac{\sigma^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sigma_b^2, \quad (8)$$

or

$$= \frac{1}{n} (p_a - p_a^2) - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R p_i (p_{ai} - p_a)^2. \quad (9)$$

In the above formulae (8) and (9), the first term equals the variance of random sampling of size n without stratification by length, so that second term indicates the effect of stratification. When $\sum_{i=1}^R p_i (p_{ai} - p_a)^2$ or σ_b^2 (between-stratum variance) is large, the effect is evident.

IV. Expectation and variance of p_a'' when subsample is randomly taken out.*

To calculate the expectation, let us separate subsampling (s) into two stages, in the same manner as in III, (u) and (t).

Then, we put

$$E p_a'' = E \left(\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R L_i E^{(t)} \left(\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{aij}'' \right) \right),$$

$$\text{but } E^{(t)} E^{(u)} \left(\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{aij}'' \right) = E^{(t)} (\bar{x}_i') = \bar{x}_i' = \frac{1}{L_i} \sum_{j=1}^{L_i} x_{aij}',$$

therefore we obtain

$$E p_a'' = E \left(\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^{L_i} x_{aij}' \right) = \bar{x}_a = p_a. \quad (10)$$

Accordingly, p_a'' in this case is also an unbiased estimate.

While, as for the variance, we may formulate

$$V(p_a'') = V(E^{(t)} p_a'') + E[V^{(t)}(E^{(t)} p_a'') + E^{(t)} V^{(u)}(p_a'')]. \quad (11)$$

For the first term, $E^{(t)} p_a'' = E_s^{(t)} p_a''$, hence, it is same as (3.1). For the second term, $E^{(t)} p_a'' = \bar{x}_i'$ and independent of n_i , hence, it is equal to 0. For the third

* Most of notations and mathematical treatment follow these in references 7) and 8).

term, it becomes

$$\begin{aligned} EE^{(r)}V^{(r)}(p_{\alpha}'') &= EE^{(r)}\left(\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^R L_i^2 \frac{L_i - n_i}{L_i - 1} \frac{\sigma_i'^2}{n_i}\right) \\ &= E \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^R L_i^2 \frac{\sigma_i'^2}{L_i - 1} E^{(r)}\left(\frac{L_i - n_i}{n_i}\right). \end{aligned} \quad (11.1)$$

In order to have expectation of $1/n_i$, we expand $1/n_i$ around $E(n_i)$ by TAYLOR's form, then neglect the second and further terms. Thus we have $E(1/n_i) = 1/E(n_i)$. Consequently

$$E^{(r)}\left(\frac{L_i - n_i}{n_i}\right) = \frac{L_i}{E^{(r)}(n_i)} - 1 = \frac{L}{n} - 1 = \frac{1}{r} - 1,$$

and substituting this in (11.1) we have

$$\begin{aligned} \frac{1}{L} \frac{1}{n} \left(\frac{1}{L} \sum_{i=1}^R E \frac{L_i^2}{L_i - 1} \sigma_i'^2\right) &= \frac{1}{L} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R E \left(L_i \frac{N_i}{N_i - 1} \sigma_i^2\right) \\ &= \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Hence, we obtain the formula

$$V(p_{\alpha}'') = \frac{N-L}{N-1} \frac{\sigma^2}{L} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2. \quad (12)$$

$$= \frac{\sigma^2}{L} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sigma_w^2. \quad (12')$$

When expressed in another form

$$V(p_{\alpha}'') = \frac{\sigma^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sigma_3^2. \quad (13)$$

This formula just corresponds to (8) in the case of proportionate subsampling. With this view in mind we can assert that, so far as $E(1/n_i) = 1/E(n_i)$ is admitted, effect of stratification in the case of random subsampling is equal to that of stratified proportionate subsampling.

V. Calculation of precision attained (Estimation of the population variance).

The formulae of variance in III and IV involve population variance σ^2 , σ_3^2 , σ_w^2 and $\frac{N_i}{N_i - 1} \sigma_i^2$. When these values are unknown, we must estimate them from sample. Unbiased estimates of these variances are evaluated as below.

1) In case of stratified subsampling.

Let us put

$$\frac{L_i}{L} S_i'^2 = \frac{L_i}{L} \frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij}'' - \bar{x}_i'')^2 = \frac{L_i}{L} \frac{n_i}{n_i - 1} (p_{\alpha i}'' - p_{\alpha i}'')^2, \quad (14)$$

and we have

$$E \frac{L_i}{L} S_i'^2 = E \frac{L_i}{L} E^{(r)} S_i'^2 = \frac{1}{L} E \frac{L_i}{L_i - 1} \sum_{j=1}^{L_i} (x_{ij}' - \bar{x}_i')^2$$

$$= \frac{1}{L} \frac{N_i}{N_i - 1} \sigma_i^2 E(L_i) = \frac{1}{N} \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2. \quad (15)$$

Putting

$$S'^2 = \frac{1}{L-1} \sum_{i=1}^L \frac{L_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij}' - \bar{x}')^2 = \frac{L}{L-1} (p_{\alpha}' - p_{\alpha}''), \quad (16)$$

there will be

$$\begin{aligned} ES'^2 &= \frac{L}{L-1} \{E p_{\alpha}' - E p_{\alpha}''\} = \frac{L}{L-1} \{E p_{\alpha}' - (E p_{\alpha}')^2 - V(p_{\alpha}')\} \\ &= \frac{L}{L-1} \left\{ (p_{\alpha} - p_{\alpha}^2) - \left(\frac{N-L}{N-1} \frac{\sigma^2}{L} + \frac{1}{NL} \sum_{i=1}^R \frac{1}{r_i} - 1 \right) \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2 \right\}, \end{aligned}$$

and since $p_{\alpha} - p_{\alpha}^2 = \sigma^2$, we have

$$= \frac{N}{N-1} \sigma^2 - \frac{1}{N(L-1)} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2. \quad (17)$$

Hence, from (15) and (17), we obtain

$$\sigma^2 \approx \frac{N-1}{N} \left[S'^2 + \frac{1}{L(L-1)} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) L_i S_i'^2 \right],$$

and approximately,

$$\approx S'^2 + \frac{1}{L} \sum_{i=1}^R \left(\frac{1}{r_i} - 1 \right) \frac{L_i}{L} S_i'^2. \quad (18)$$

For σ_w^2 , we have approximately

$$\sigma_w^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R N_i \sigma_i^2 \approx \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{L} S_i'^2. \quad (19)$$

For σ_s^2 , we can calculate from the formula

$$\sigma_s^2 = \sigma^2 - \sigma_w^2. \quad (20)$$

If we put $r_i = \bar{r} = n/L$ (proportionate subsampling) (18) becomes approximately

$$\sigma^2 \approx S'^2 + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{L} S_i'^2. \quad (21)$$

In (18) or (21), when n is large, we may simplify this to

$$\sigma^2 \approx S'^2 = p_{\alpha}' - p_{\alpha}'''. \quad (22)$$

2) In case of random subsampling.

Similarly as the case of stratified subsampling, we put

$$\left. \begin{aligned} S_i'^2 &= \frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij}' - \bar{x}_i')^2 = \frac{n_i}{n_i - 1} (p_{\alpha i}' - p_{\alpha i}'''), \\ S'^2 &= \frac{1}{L-1} \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij}' - \bar{x}')^2 = \frac{L}{L-1} (p_{\alpha}' - p_{\alpha}'''), \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

and have

$$\left. \begin{aligned} E \frac{L_i}{L} S_i'^2 &= \frac{1}{N} \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2, \\ E S'^2 &= \frac{N}{N-1} \sigma^2 - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^R \frac{N_i^2}{N_i - 1} \sigma_i^2. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Hence, we obtain

$$\left. \begin{aligned} \sigma^2 &\approx S'^2 + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{L} S_i'^2, \\ \sigma_w^2 &\approx \sum_{i=1}^R \frac{L_i}{L} S_i'^2, \\ \sigma_y^2 &= \sigma^2 - \sigma_w^2. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

When n is large, we may reduce σ^2 approximately to

$$\sigma^2 \approx S'^2 = p_{\alpha}'' - p_{\alpha}''^2. \quad (26)$$

IV. Some problems in designing sampling survey.

1) Comparison of the precisions in two length intervals.

From the results in III and IV it is obvious that variance of estimate varies according to variation of length interval. Now consider this problem in regard to (9) and (13). In (9) or (13)

$$V(p_{\alpha}'') = \frac{1}{n} (p_{\alpha} - p_{\alpha}^2) - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R p_i (p_{\alpha i} - p_{\alpha})^2,$$

the first term is an invariant with respect to length interval, hence only the second term is a question.

Take for instance a certain length stratum, i.e. length interval, and divide i -stratum ($i=1, 2, \dots, R$) into new strata i_1 and i_2 , then the second term of the variance for new length interval is

$$V_{\beta} = -\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R \{p_{i_1} (p_{\alpha i_1} - p_{\alpha})^2 + p_{i_2} (p_{\alpha i_2} - p_{\alpha})^2\}. \quad (27)$$

While, since

$$\left. \begin{aligned} p_i &= p_{i_1} + p_{i_2}, \\ p_{\alpha i} &= \frac{p_{i_1} p_{\alpha i_1} + p_{i_2} p_{\alpha i_2}}{p_{i_1} + p_{i_2}}, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

the second term for the former length interval is

$$V_{\alpha} = -\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R \left\{ (p_{i_1} + p_{i_2}) \left(\frac{p_{i_1} p_{\alpha i_1} + p_{i_2} p_{\alpha i_2}}{p_{i_1} + p_{i_2}} - p_{\alpha} \right)^2 \right\}. \quad (29)$$

We may write (29) as

$$\begin{aligned} V_{\alpha} &= -\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R \{p_{i_1} (p_{\alpha i_1} - p_{\alpha})^2 + p_{i_2} (p_{\alpha i_2} - p_{\alpha})^2\} \\ &\quad + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R \frac{p_{i_1} p_{i_2}}{p_{i_1} + p_{i_2}} (p_{\alpha i_1} - p_{\alpha i_2})^2. \end{aligned} \quad (30)$$

Hence, we obtain

$$V_{\alpha} = V_{\beta} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \sum_{i=1}^R \frac{p_{i_1} p_{i_2}}{p_{i_1} + p_{i_2}} (p_{\alpha i_1} - p_{\alpha i_2})^2. \quad (31)$$

As the second term of (31) never be negative,

$$V_{\alpha} \geq V_{\beta}. \quad (32)$$

Accordingly we may conclude that variance of p_{α}' for the new length interval is always smaller than that for the former. However, speaking from a standpoint of the measuring technique the length intervals cannot be split shorter than a certain limit.

2) Size of n and L (Problem of optimum allocation).

Problem of allocation is closely connected with expenses of investigation. Let us break down the expenses for length and age surveys as follows: *a*) fixed expenditure such as payments for investigators, tools and equipments, etc; *b*) travelling expenses for collection of the samples involving time and effort needed; *c*) price of fishes bought for length and/or age-determination; *d*) expense for measurement and determination involving labor and expendables needed. Among them the value of item *a* is constant, *b* is proportional to frequency of collection but independent of number of fish examined. The items *c* and *d* are evidently proportional to number of fish, though sometimes the former is not counted when one takes the length measurement alone. In the item *d* time and labor consumed for age-determination is far greater than these for length measurement.

From above consideration, we may put cost function

$$T' = T_0 + k_1 L + k_2 n, \quad (33)$$

in which, T_0 is the fixed cost independent of number of fish*, k_1 and k_2 are the cost for length measurement and for age-determination of an individual respectively. When written

$$T = T' - T_0 = k_1 L + k_2 n, \quad (34)$$

and using formulae (8) or (13)

$$V(p_{\alpha}') = \frac{\sigma^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \sigma_s^2,$$

we have from (34)

$$L = \frac{T - k_2 n}{k_1}, \quad (35)$$

and substituting this into (8) or (13), we have

$$V(p_{\alpha}') = \frac{\sigma^2}{n} - \left(\frac{1}{n} - \frac{k_1}{T - k_2 n} \right) \sigma_s^2. \quad (36)$$

In order to make this value a minimum, differentiating the right hand of (36) with respect to n and putting it 0,

$$\frac{\partial V}{\partial n} = -\frac{\sigma^2}{n^2} + \frac{\sigma_s^2}{n^2} + \frac{k_1 k_2}{(T - k_2 n)^2} \sigma_s^2 = 0.$$

Since

$$\sigma^2 - \sigma_s^2 = \sigma_w^2$$

* Strictly speaking, T_0 is not constant as involving the cost of *b* which varies according to time of collection so that we must treat it as a variable quantity in a multistage sampling. However, as the primary sample here is random, we may regard it constant.

$$\frac{\sqrt{k_1 k_2}}{T - k_2 n} \sigma_y = \frac{\sigma_w^2}{n}, \quad (37)$$

then we have

$$n = \frac{T \sigma_w}{\sqrt{k_1 k_2} \sigma_y + k_2 \sigma_w}, \quad (38)$$

and from (35) and (38) we have

$$L = \frac{T \sigma_y}{\sqrt{k_1 k_2} \sigma_y + k_2 \sigma_w} \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}. \quad (39)$$

Consequently, for subsampling ratio, we obtain

$$r = \frac{n}{L} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \frac{\sigma_w}{\sigma_y}. \quad (40)$$

Generally $\sqrt{k_1/k_2} \ll 1$, so that the sampling ratio is considerably small.

Effect of stratification.

As the optimum allocation has been obtained in the foregoing section, we shall discuss here the effect of stratification. In estimation of population parameter information gained from a sample is usually represented by reciprocal of variance of the estimate. Now we take the information in one stage random sampling of size n , in which variance is σ^2/n , as the basis of comparison, then the increase in information due to double sampling is

$$e = \left(\frac{1}{\sigma^2} - \frac{1}{\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \sigma_y^2} - \frac{1}{n} \right) \bigg/ \frac{1}{\sigma^2} = \frac{\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \sigma_y^2}{\sigma^2 - \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L} \right) \sigma_y^2} = \frac{(1 - \bar{r}) \sigma_y^2 / \sigma_w^2}{1 + \bar{r} \sigma_y^2 / \sigma_w^2}. \quad (41)$$

In other words, the length measurements of L fishes give us more information by e . Considering the effect from the standpoint of the cost, reduction in the size of sample for age-determination under a fixed precision is

$$\frac{n_r - n}{n_r} = \frac{e}{e + 1}, \quad (42)$$

and reduction in the cost

$$c = \frac{k_2(n_r - n) - k_1 L}{k_2 n_r} = \frac{e - \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{\bar{r}}}{e + 1}, \quad (43)$$

where n_r is the sample size in the random sampling with a fixed precision. In short, length measurement makes it possible to save the cost by c .

In (41), when L increases, e also does, and will equal

$$e_{L \rightarrow \infty} = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_w^2}, \quad (44)$$

at the limit of L tending to infinity, in which σ_y^2/σ_w^2 corresponds to the increase of information due to perfectly stratified sampling. This quantity implies an importance that it provides the limit of information increased by length measurement.

The stratification by the length is effective to this extent but never more. For this reason, if more information is required, we must increase n itself, the size of sample for age-determination. In this sense, we may reasonably take σ_s^2/σ_w^2 as an indicator of the effect of stratification.

4) *Curves of the increase in information and the reduction in the cost.*

We may illustrate in curves e , the increase of information, and c , the reduction of cost, against $L/n (=1/\bar{r})$ for various values of σ_s^2/σ_w^2 and k_2/k_1 . The formulae of these curves are given by (41) and (43). Examples of the curves are illustrated in Figure 1.

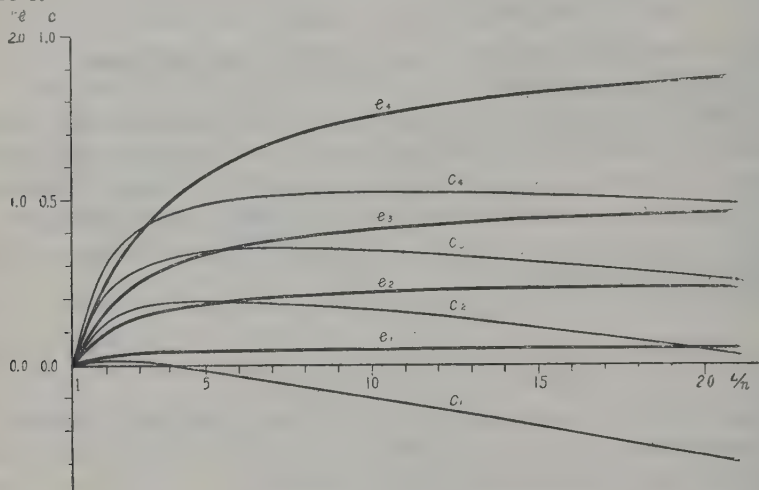


Fig. 1. Curves of e and c against $L/n (=1/\bar{r})$ for various values of σ_s^2/σ_w^2 and 50 of k_2/k_1 . The suffixes 1, 2, 3 and 4 indicate curves for 0.1, 0.5, 1.0 and 2.0 of σ_s^2/σ_w^2 , respectively.

VII. Examples and discussions of precision.*

1) *Example of the large sardine (oba maiwashi) caught by drift nets.*³⁾

Data collected at Saikai, Ishikawa Prefecture during April to May 1951 is arranged in Table 1.

Applying (25) and (26) to the following data we have estimates of σ_s^2 , σ_b^2 and σ_w^2 , and substituting them into (13), variance of $\hat{p}_a''$ is obtained as shown in Table 2 in which $C\hat{p}_a''$ is coefficient of variation of $\hat{p}_a''$, namely $\sqrt{V(\hat{p}_a'')}/\hat{p}_a''$.

* As all data in following examples were collected by means of primary sampling of three-stages (day-boat-individual of fish) and random subsampling, we cannot apply (13) in strict manner. However, following are shown as example of calculation under the assumption that the variances between days and between boats are negligible.

Table 1. Length—age-group distribution of the large sardine.

B. L. i	Age a	$\hat{p}_{ai}''$					n_i	$\hat{p}_i'$
		II	III	IV	V	VI		
~19.5 cm		0.969(31)	0.031 (1)				32	0.103
19.5~20.0		.769(49)	.219 (14)	0.016 (1)			64	.138
20.0~20.5		.554(67)	.430 (52)	.017 (2)			121	.218
20.5~21.0		.275(44)	.706(113)	.019 (3)			160	.179
21.0~21.5		.124(19)	.804(123)	.072(11)			153	.141
21.5~22.0		.042 (4)	.642 (61)	.259(28)	0.021 (2)		95	.090
22.0~22.5			.126 (11)	.575(50)	.253(22)	0.046 (4)	87	.064
22.5~23.0			.047 (4)	.430(37)	.349(30)	.174(15)	86	.034
23.0~23.5				.170 (8)	.574(27)	.255(12)	47	.016
23.5~24.0				.200 (3)	.400 (6)	.400 (6)	15	.007
24.0~24.5					.100 (1)	.900 (9)	10	.001
24.5~					.167 (1)	.833 (5)	6	.001
Total		(214)	(379)	(143)	(89)	(51)	$n=876$	$L=1418$

Figures within parentheses show the number of fish.

Table 2. Precisions attained and population variances estimated for the large sardine.

Age	$\hat{p}_a''$	σ^2	σ_w^2	σ_s^2	σ_a^2/σ_w^2	$V(\hat{p}_a'')$	$C\hat{p}_a''$
II	0.40	0.240	0.138	0.102	0.739	0.000229	0.038
III	.43	.246	.171	.075	.439	.000247	.036
IV	.10	.092	.065	.027	.415	.000093	.096
V	.04	.041	.028	.013	.464	.000041	.151
VI	.02	.017	.013	.004	.308	.000018	.242

Table 3. Length—age-group distribution of the anchovy.

B. L. i	Age a	$\hat{p}_{ai}''$			n_i	$\hat{p}_i'$
		0	I	II		
~7.0 cm		1.000(27)			27	0.293
7.0~7.5		1.000(16)			16	.127
7.5~8.0		0.667(10)	0.333 (5)		15	.105
8.0~8.5		0.530 (9)	0.470 (8)		17	.099
8.5~9.0		0.200 (3)	0.800(12)		15	.117
9.0~9.5			1.000 (7)		7	.080
9.5~10.0			0.889 (8)	0.111 (1)	9	.066
10.0~10.5			0.250 (1)	0.750 (3)	4	.041
10.5~11.5				1.000 (4)	4	.050
11.5~				1.000 (4)	4	.024
Total		(65)	(41)	(12)	$n=118$	$L=639$

Figures within parentheses show the number of fish.

2) *Example of the anchovy (katakuchi-iwashi) caught by beach seine.*⁹⁾

Data collected at Katagai, Chiba Prefecture during July to September 1951 is as shown in Table 3.

The population variances and precision of p_a'' are calculated in the same way as these of the large sardine and shown in Table 4.

Table 4. Precisions attained and population variances estimated for the anchovy.

Age	p_a''	σ^2	σ_w^2	σ_y^2	σ_y^2/σ_w^2	$V(p_a'')$	Cp_a''
0	0.57	0.246	0.071	0.175	2.46	0.000877	0.052
I	.32	.219	.089	.131	1.47	.000957	.095
II	.11	.100	.018	.082	4.56	.000277	.048

3) *Comparison of results from the large sardine and the anchovy.*

In comparison of Tables 2 and 4, obvious differences appear in column of σ_y^2/σ_w^2 which indicates, as mentioned previously, the effect of stratification. As for the large sardine which grow slowly and of which length range is closely overlapped with each other age-group, σ_y^2/σ_w^2 is less than 1. While the anchovy which grow faster and of which length range overlaps only a little with age groups, σ_y^2/σ_w^2 is more than 1. Accordingly, size of subsample for the large sardine was eight time as great as that for the anchovy, but the resultant precision remained about same extent.

In Tables 5 and 6 are shown three coefficients of variation under the same n , Cp_a'' , $\bar{C}p_a''$, $\underline{C}p_a''$, respectively corresponding to double sampling, random sampling and stratified sampling; the increase of information e , and its limit of L tending to infinity $e_L = \infty$. For the large sardine the effect is not so evident, while for the anchovy we can curtail the number of samples for age-determination to 1/2 to 1/3.

Table 5. Coefficients of variation for the large sardine in various sampling methods.

Age	Cp_a''	$\bar{C}p_a''$	$\underline{C}p_a''$	e	$e_{L=\infty}(=\sigma_y^2/\sigma_w^2)$
I	0.038	0.041	0.031	0.195	0.739
II	.036	.039	.032	.132	.439
IV	.096	.099	.084	.127	.415
V	.151	.163	.135	.132	.464
VI	.242	.260	.228	.099	.308

Table 6. Coefficients of variation for the anchovy in various sampling methods.

Age	Cp_a''	$\bar{C}p_a''$	$\underline{C}p_a''$	e	$e_{L=\infty}(=\sigma_y^2/\sigma_w^2)$
0	0.052	0.081	0.043	1.38	2.46
I	.095	.133	.085	0.90	1.47
II	.148	.260	.109	2.05	4.56

4) *Examples in other localities.*³⁾⁹⁾ (Table 7, 8)

Table 7. Data of the large sardine caught by drift nets in the Japan Sea during April to May 1951.

Locality	Size of Sample	Age	p_a''	σ^2	σ_w^2	σ_y^2	σ_y^2/σ_w^2	$V(p_a'')$	$C p_a''$
Tsuruga Fukui Pref.	$L=470$ $n=63$							0.00	
		I	0.39	0.238	0.154	0.085	0.552	2620	0.131
		II	.31	.214	.198	.016	.081	3180	.182
		IV	.15	.128	.124	.004	.032	1969	.295
		V	.10	.087	.080	.007	.088	1290	.372
		VI	.05	.050	.035	.015	.429	0592	.459
Teradomari Niigata Pref.	$L=2725$ $n=121$							0.00	
		I	0.26	0.191	0.111	0.180	0.720	0947	0.120
		II	.54	.248	.154	.094	.610	1307	.067
		IV	.15	.124	.168	.057	.838	0580	.166
		V	.05	.043	.035	.008	.229	0236	.379
		VI	.01	.011	.005	.005	1.000	0047	.645
Niigata Niigata Pref.	$L=1536$ $n=168$							0.00	
		I	0.38	0.235	0.148	0.088	0.594	0617	0.065
		II	.44	.246	.192	.055	.286	0449	.049
		IV	.13	.111	.080	.031	.387	0238	.121
		V	.06	.054	.040	.014	.350	0107	.180
Kamo Yamagata Pref.	$L=1222$ $n=252$							0.00	
		II	0.25	0.186	0.117	0.069	0.550	0519	0.093
		III	.45	.248	.184	.064	.348	0782	.062
		IV	.11	.100	.083	.017	.205	0344	.164
		V	.12	.108	.095	.013	.137	0387	.160
		VI	.07	.062	.045	.017	.378	0192	.210

Table 8. Data of the anchovy caught by round hauls during July to September 1951.

Locality	Size of Sample	Age	p_a''	σ^2	σ_w^2	σ_y^2	σ_y^2/σ_w^2	$V(p_a'')$	$C p_a''$
Shimizu Shizuoka Pref.	$L=846$ $n=250$							0.00	
		0	0.638	0.257	0.062	0.155	2.50	0431	0.030
		I	.313	.215	.065	.150	2.31	0437	.067
		II	.005	.005	.003	.002	0.67	0014	.740

References

- 1) F.I. BARANOV: "On the question of the biological basis of fisheries", Nauchnyi issledovatel'skii iktiologicheskii Institut, Izvestiia 1(1):81-128 (1918). (Translated into Japanese in Fisheries Science Series No.1, Research Division, Fisheries Agency).
- 2) T. YOSHIHARA: "On Baranov's paper", Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 17, 363-366 (1952).

(In Japanese with English synopsis).

- 3) I. YAMANAKA, I. OKACHI : "On a method for estimating the age-composition of the large sardine caught in the Japan Sea 1951" Japan Sea Reg. Fish. Res. Lab., Nanao, (1952).
(In Japanese).
- 4) A. FRIDRIKSSON : *Rapp. & Proces-Verb. des Reun.*, 86 (1934).
- 5) W. C. HODGSON : *Rapp. & Proces-Verb. des Reun.*, 110, (1939).
- 6) F. E. FELIN, A. E. DAUGHERTY, L. PINKAS : *Calif. Fish & Game*, 37 (3), (1951).
- 7) K. SAITO, A. ASAI : "Hyohon-Chosa no Sekkei (Design of Sampling Survey)", Baifu-kan, Tokyo, (1951). (In Japanese).
- 8) T. HAYASHI : "Sampuringu-Chosa wa do Okonauka (How to Carry out Sampling Survey)", Tokyo University Press, Tokyo, (1951) pp.174-176. (In Japanese).
- 9) Tokai Reg. Fish. Res. Lab. : "Preliminary report on results from survey of "Iwashi" resources in the Pacific area off Honshu, 1951", Tokyo, (1952). (In Japanese).

サバエ (*Turbo cornutus* SOLANDER) の生態學的研究—I.

環境の相違による棘の消長

猪 野 峻

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十九卷 第四号 別刷

昭和二十八年八月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 19, No. 8, August, 1953

サザエ (*Turbo cornutus* SOLANDER) の生態學的研究—I.

環境の相違による棘の消長

猪 野 峻

(東海区水産研究所)

Ecological Studies of *Turbo cornutus* SOLANDER—I.
Changes of the Spines on the Shell due to Environments
Takashi Ino

Summary

As shown in Fig. 1, the spines on the dorsal surface of the Japanese topshell, *Turbo cornutus*, are usually divided into four types according to their position. In June 1949 the writer liberated 258 topshells into an artificial pool 15 m×7 m wide in Kominato Marine Biological Laboratory, Chiba prefecture. Here the environment, from the standpoint of salinity, current, bottom character and available food, was not as suitable for this species as was its natural habitat. In June 1950, 58 specimens were recollected from the pool. Observing their spines, it was found that peculiar changes had occurred during the year of transplantation into the artificial pool, as shown in Tables 1 and 2. The groups produced shell spines that lower in position (A→B, A→C, and O→C) are proved to be superior in increased weight and length of shell (Tables 3 and 4). This phenomenon shows the difference in physiological action between the upper and lower spines, the upper spine being related to excurrent action, the lower to incurrent action. Anatomical observations on this snail (Fig. 2) and on the parasitic gastropod, *Amalthea conica* (Table 5), bear out this conclusion.

サザエは我国沿岸の岩礁帯に極めて普通の巻貝で昔から日本人にとっては馴染深い種類であるが、殻の外面に生成された棘は特に人の注意をひき宗教的伝説等にも屢々織り込まれている。その作用については外海の方が棘の出方が多く、瀬戸内海のもの等静穏な環境に棲息するものが少いところから考え波浪に依る転落を免れるための支柱的役割をもつものであるとする人もあるが未だ充分な説明はなされていない。

松井・内橋 (1940・1941) は日本各地のサザエを材料として棘の出現率を調査し、筆者及び龜高 (1943) は岩盤を掘って作った波浪の全然ない洞穴的な環境で有棘型サザエを飼育した結果その様な環境では貝殻の新生部に棘の出ないことを報じ、棘生成の原因が波浪の強弱よりむしろ海水の化学的条件がサザエの棲息に適するか否かという生理学的要因にあることを推察した。これに対し山田 (1945) は三重県鳥羽と和歌山県加太両地先達サザエの棘の出方を吟味して筆者等の意見は早計で遺伝的要素をより重視すべきであるとの意見を述べている。

本文は千葉県小湊に於て波浪の影響が殆んどない静穏な海水プール中にサザエを放養した場合の棘型の変化と肉体の解剖学的所見・外面に付着する腹足類の1種キクズメ (*Amalthea conica*) の着生状態等から棘の作用について考察を試みたものである。材料の採取及び飼育管理に協力された古川敦氏に対し深甚なる

謝意を表する。

材料及び方法

標識放流による考察に用いた材料は 1949 年 6 月千葉県小湊町東京水産大学小湊臨海実験所前面の禁漁区内で採集測定後放養した 258 個中 1950 年 6 月約 1 年後再捕された殻長（放流時）3~5 cm のもの 58 個体である。サザエを放養したプールは天然の岩盤を干潮時の水深約 1.5 m 迄掘り下げて造った広さ 15 m × 7 m のもので、砲金の網を張った注排水口が 4 個あつて外部と通じているが、網と岩面の境界が一部破壊されたためそこから多数の材料が逸脱し再捕率が少なかった。

飼育には特別給餌することなく貧弱ながら壁面に着生しているホンダワラ・アラメ等天然餌料に委せた。従つて餌料が少いのみならず底質も大部分沈殿堆積した砂泥で海水の濁りが多く、潮水の流通も悪いし湧出水の影響もあつて常に稍低域で自然棲息域に比しサザエの棲息には余り好適でない。

殻背の棘状突起は Fig. 1 に示す様に生ずる位置に従つて A・B・C の 3 型とし、全然生じないものを

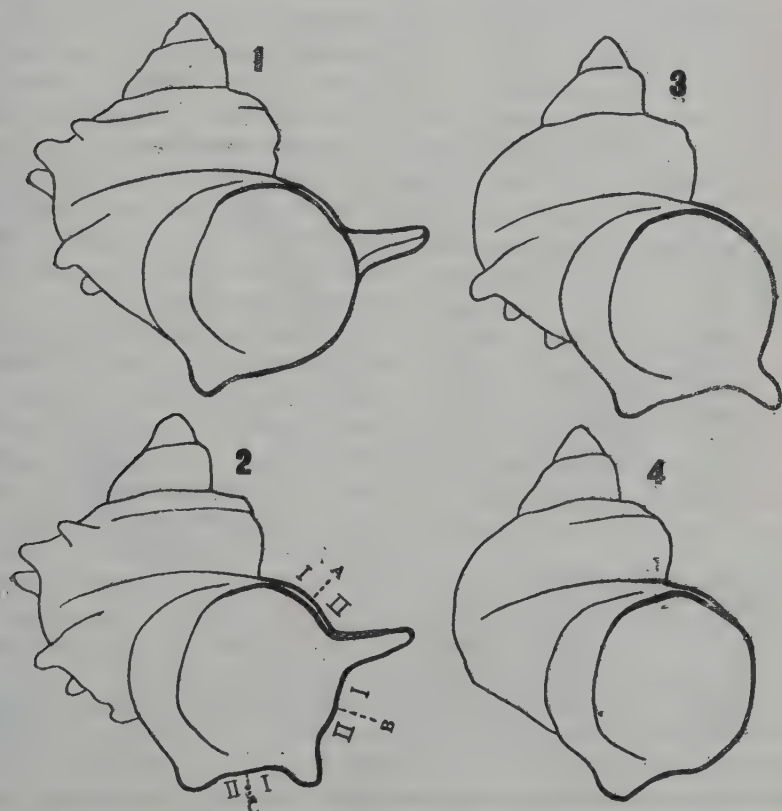


Fig. 1 Type of spines of *Turbo cornutus*.
I.....Type A.; 2.....Type B.; 3.....Type C; 4.....Type O. A, B, C and I, II show the division of area along outer lip of shell where *Amalthea conica* attached

○ 型とした。

棘の作用に関連し調査したキスズメの着生位置は Fig. 1 の図 2 に示す様に区分した。

観察結果及び論議

1. 実験環境に於ける棘型の変化

上記フールに標識放流し約 1 年後再捕測定した結果殻長も重量も夫々増加し、外唇部に於て殻縁が螺旋的に成長方向に伸長しているが、この新生部に於ける各棘型の出現率を見ると Table 1 に示す通り放流時に比し甚しい相違が見られる。即ち放流時半数近くを占めた A 型が全く見られず、逆に放流時最も僅少だった C 型が 43% を占めるに至っている。

Table 1. Difference in frequency of spine type before and after liberation of *Turbo cornus* in experimental environment.

Time Type of spine	Before experiment		After experiment	
	No. of materials	%	No. of materials	%
A	26	44.8	0	0
B	12	20.7	10	17.2
C	2	3.5	25	43.1
O	18	31.0	23	39.7
Total	58	100	58	100

Table 2. Details of difference in frequency of spine type shown in Table I.

After Before	B	A	C	O	Total
B	2 (16.7)	0	7 (58.3)	3 (25.0)	12 (100)
A	8 (30.8)	0	10 (33.5)	8 (30.8)	26 (100)
C	0	0	1 (50)	1 (50)	2 (100)
O	0	0	7 (38.9)	11 (61.1)	18 (100)
Total	10	0	25	23	58

この場合どの型がどの様に 夫々変化したかを分析的に示せば Table 2 の通りである。この表で見る通り B 型 12 個の内僅か 2 個 (16.7%) が B 型を維持し 7 個 (58.3%) が C 型に転じ 3 個 (25%) が無棘型に変じたことを示す。同様に A 型 26 個の内 8 個 (30.8%) は更に 1 列の棘を生じて B 型に変わり、10 個 (38.5%) は上列 (螺頂を上にした場合) の棘が下列に移つて C 型となり 8 個 (30.8%) が無棘型になったことを示している。A 型が C 型に又は B 型が A 型に成つたことは棘列数が同じで単に上列が下列又は 下列が上列に移つたことを示すに過ぎぬので、この表の対角線上枠内の数字は棘列数に於て無変化な傾向・その左下は増加・右上は減少の傾向を示す訳である。

そこで Table 2 の各枠に含まれる個体の殻長及重量増加率を算術平均し、数値の大きいものから漸次排列すると、Table 3, Table 4 の通りになるが、これ等の表とを対比すると、A→B, O→C の棘列増加の傾向を示すもの及び A→C の群は 殻長・重量共に増加率が大きく、逆に棘列減少の傾向を示すもの特に無棘型に変じたものは増加率が低くて成長の著しく悪いことが看取される。この内 A→B という変化は下列

に棘が追加されたことを意味し結局成長率上位に位する A→B, O→C, A→C の三群は皆下列に棘の生成された群と言える。そして下列のみならず上列にも棘を生じて A→B の変化を示した群は成長が優れて良好であることを示している。この事実は先に著者等 (1942) が述べた様に棘の生成は環境の変化と密接な関係があり、然かも上棘と下棘の間には生理的作用に相違のあることを推察させる。

尚 Table 3, Table 4 に示した増加率を自然環境に於ける標識放流結果及び洞穴式活州に入れた竹籠中で十分給餌して飼育した場合 (猪野・龜高 1943) の増加率と比較すると、殻長 5~6 cm の範囲で 1 年間に前者は殻長増加率 48%, 重量増加率 127.4% に対し後者は殻長増加率 19.9%, 重量増加率 70.1% で、本研究の実験結果はこの両者の中間に位するのでこの海水プールはサザエの棲息に対し岩盤を掘鑿して造つた洞穴式の活州よりは良いが自然環境よりは悪いことが想像される。

2. サザエ飼育中の海水循環

Table 3. Relation between change in spine type and increased percentage of weight during the period of transplantation.

Form of spine		
Before	After	%
A	B	178.7
A	C	126.4
O	C	125.9
B	B	109.3
O	O	108.5
B	C	97.5
A	O	89.5
B	O	84.3
C	O	74.3
C	C	38.3

Table 4. Relation between change in spine type and increased percentage of shell length during the period of transplantation.

Form of spine		
Before	After	%
A	B	45.4
A	C	40.1
O	C	31.6
B	C	30.9
O	O	30.8
A	O	29.6
C	C	29.3
B	B	26.7
B	O	24.4
C	O	21.5

サザエを硝子面に 簡匍させて 腹面から観察すると頭部腹面の物を中央に左右 両側に頭部触角・眼柄が位置しているが、その各外側に夫々1個の空隙が見られる。空隙は頭部触角を覆う様に突出した左右上足の各前縁と外套膜縁のそれに相対した特定部により囲まれている。

外套膜縁のその部分は他の縁部に比し帯緑黒色の色彩が濃く一見して区別される。又その部分の外套膜縁は棘壁が簡匍面又は棘の先端に向つて開いているときには棘の内面全部に亘り伸長しているが棘の基底が真珠層の分泌により封鎖されたときには収縮している。棘生成の方向

は一定して棘軸と簡匍面は大体に於て平行している。従つて外唇部に於て棘が長く突出し棘の簡匍面に相対する壁が開いている状態では頭部両側に見られる外唇膜縁・上足両部が相倚つて作る空隙はより広い訳である。又棘が生成されていない場合でも棘の生成される位置の外唇縁は外方に稍膨出して外唇縁が成長方向に延びるに従いその部分が一連の隆起縁(螺肋)として貝殻外表面に彫刻されるのが普通である。

一方軟体特に鰓室中に於ける器官の配置構造を見ると Fig. 2 の通り下棘の内側即ち体層の前端に近い部分には鰓が位置し、上棘の内側即ち体層の縫合に近い部分には内方から肛門が突出し開口している。このことは既に Yonge (1937・1938) が幾多の腹足類で指摘している様に左から右に反時計廻りの呼吸水の循環が行われていることを推察させる。つまり下棘下側の部分から鰓室に入つた新鮮な海水が鰓表面で瓦斯交換を受けたのち肛門から排泄される糞を混じて上棘下側の部分から外部に排出されるので、このことは生体の飼育観察で容易に首肯することが出来る。かゝる観察では同時に貝殻の前端・軸唇の部分にも内向する水流を認めることが出来る。

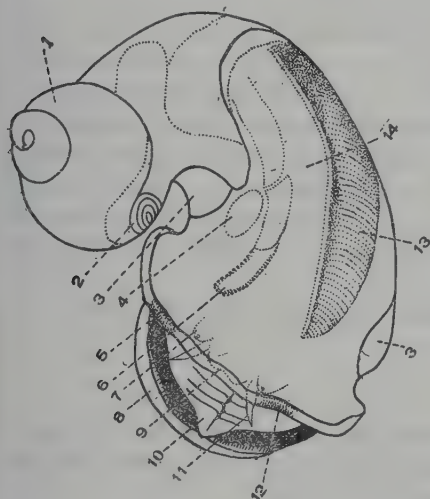


Fig. 2 *Turbo cornutus* removed from its shell, left side view. 1, liver; 2, stomachal caecum; 3, columellar muscle; 4, osphradium; 5, pallial margin just under excurrent spine; 6, anus; 7, eye; 8, operculum; 9, snout; 10, pedal sole; 11, cephalic tentacle; 12, pallial margin just under incurrent spine; 13, gill; 14, gill chamber.

又サザエのみならずアワビ・トコブシ等の貝殻表面に極普通に発見されるキクスズメ (*Amathea conica* Schumacher) の着生状態を観察すると上の事実が一層明瞭となる。キクスズメは小形笠形で淡褐色を呈する腹足類の一種で稀に岩礁上にも見られるが、アワビ・トコブシに付着している場合には稍後方に近い 2~3 の呼吸孔縁或は貝殻の左側壁を廻つて位置し生時は僅かに扛起した貝殻の下側から黒色の頭部触角・吻を

伸長し呼吸孔から排出される 宿主の排泄物又は岩礁上の 微細な有機物を摂取している。サザエの場合には Table 5 の通り上棘即ち肛門附近の外唇縁に集中的に着生し、頭部を外唇縁に向けている。サザエの外唇縁が成長するに従つてキクスズメはそれを追つて次第に移動するが、その場合サザエ殻表には往々にして明瞭な移動した痕跡が示される。このことは上棘がアワビ・トコブシの呼吸孔と同様鰓室から呼吸水排出に関連していることを推察させる。

Table 5. Frequency of position of attachment of parasitic gastropod *Amalthea conica* in relation to spines. AI, A, ... CII shown in Fig. 1.

Item \ Arca	A I	A II	B I	B II	C I	C II	other	Total
No of individual	61	110	48	11	7	14	31	282
%	21.6	39.0	17.0	3.9	2.5	4.9	10.9	100

かゝる観点からすればサザエの棘は単なる貝殻上の突起ではなく呼吸水の体内循環に関与し、上棘は呼吸突起又は呼吸棘 (Excurrent spine), 下棘は吸水突起又は吸水棘 (Incurrent spine) と称すべきものと思われる。然し前述した様に呼吸水の流入に対しては棘唇の部分も関与しているので、外海から採取した場合多数漁獲される A 型の個体ではこの部分が海水の鰓室流入に相当の働きを示しているのであらう。

本文で述べた海水プールでは A 型が全く消失して、及び C 型が約 83% を占めるに至っているが、その原因な将来の生理学的実験を俟つて究明されねばならぬとしてもサザエの棲息に對し不適当な環境条件の下に於ける一種の適応と見ることが出来る。かく自然状態に比し稍低温低域で有機物の多量底部に沈積する環境では水の化学的条件が貝殻の生成にある程度の影響を及ぼすことが考えられる。同時に餌料海藻が著しく乏しい状態のためサザエは必然的に栄養不足に陥りその生理的条件が棘の様な過剰の貝殻生成を許容しないということも考えられる。然しかゝる不適環境ではサザエの新陳代謝がより緩慢なため鰓室中の海水循環もより少い筈でそのことが棘減少の傾向を辿らせたともいえるし、それにも拘らず A 型が消失して逆に C 型が増加したこと、つまり呼吸棘が失われて吸水棘をもつ個体が増加したことは前記棘の作用に関連した適応と見る以外にないであらう。

反面かゝる環境に於て尙 A 型を B 型に転じ呼吸棘、吸水棘の両者を併有するに至つた個体が群を抜いて良好な成長度を示すことは注目し値すると考える。

文 献

- 猪野駿, 鶴高洋介 (1943): サザエの食量と環境による形態の変化, 日本水産学会誌 12(3): 113—118.
 — (1949): The effect of food on growth and coloration of the topshell (*Turbo cornutus* SOLANDER) Jour. of Mar. Res., 8(1): 1—5
 Y. MATSUI and K. UCHIHASHI (1940): On the variation in spines of the Japanese top-shell, *Turbo cornutus* SOLANDER. Annot. Zool. Japon., 19 (1): 61—66.
 山田正典 (1911): 鳥羽産及び加太産サザエ *Turbo cornutus* SOLANDER の棘について. 動植物誌 56(11): 5—9.
 YONGE (1937): The Biology of *Aporrhais pes-pelecani* (L.) and *A. serresiana* (MICH) Jour. of the Mar. Biol. Assoc. 21 (2): 687—704
 — (1933): Evolution of ciliary feeding in the Prosobranchia, with an account of feeding in *Capulus ungaricus*. Ibid. 22 (2): 453—468.

アサクサノリの「アナグサレ病」(新稱)について

須 藤 俊 造・梅 林 脩

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十九卷 第十二号 別刷

昭和二十九年四月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 12, April. 1954

アサクサノリの「アナグサレ病」(新稱)について

須藤 俊造・梅林 脩

(東海区水産研究所)

On the "Perforating Disease" in Nori (*Porphyra*) Culture

Shunzo SUTO and Osamu UMEBAYASHI

A peculiar "perforating disease" was found in Nori culture causing occasionally a heavy loss of crops. The disease appears at first as green spots, which soon decay and make circular perforations with green border. The disease can be seen through the Nori season, from late in autumn to the early spring, but prevails occasionally in the warm and rainy weather. The cause of the disease has not been decided. It will be a member of pathogenic Mycetozoa or Amoeba.

アサクサノリに、ここで「アナグサレ病」と名付けた特異な病害が起きることが見出され、それによる被害も小さくないと思われるので、研究途中であるが一応報告したい。

この病気は東京湾では各地のノリ場で多少はあれ、毎年見出される。ノリを採取する期間を通じて見られるが、ひどく起きるのは11月～12月前半で、アカグサレのひろがる直前のことが多い。

肉眼的には、ノリの植物体の所々に微小な赤い点として始まる。ひろがるにつれて鮮かな緑色の円斑になる。次いで中心部がくずれて流失し、緑でふちどられた円い孔になる。ノリの周囲から始まった時には半月形にえぐられた形になる (Fig. 1)。早い時には1～2日で数mmにひろがる。

顕微鏡的には、始め1～3ケ位のノリの細胞が色素体がくずれて内容が一様に赤紫色になり、間の細胞膜がなくなつて互に寄り集る。はつきりしないが全体が無色のうすい原形質膜様のものに包まれている様に見える。おそらくこの原形質膜かららしい無色の突起が隣りのノリの細胞へ間の細胞膜を通して侵入して行く (Fig. 2)。間もなくこのノリの細胞の色素体がくずれて内容が一様に青黒い色に、次いで赤紫色になり、引きよせられる。この様にして始めの場所から放射状に次々にノリの細胞が侵されてゆく。1日もしないうちに侵されたノリの細胞は鮮緑色に変わり、非常に変形し、放射状に連なつて見える (Fig. 3)。侵されてから3～4日経つた中心の部分はノリの細胞膜がとがされるらしく、ぬけおちて孔になつてしまう (Fig. 4)。

東京湾のノリ場では各所で見出されるが、1～2月には1～2mmの小孔になるだけで停止する。秋の手入れ後間もなくの、まだ水温の高い時期には数mm乃至それ以上になるが、多くは先の方に生じ、患部がすぐぬけおちるので一寸気がつかないが、相当の減収になっている場合が多いと思われる。1951年11月末に千葉県浦安ではひどく発生し、業者はノリがトロケで流失したといつていた。又1952年11月末に東京都羽田～大森でノリが根元を残して流失してしまつた。この原因は大森方面は不明であるが、羽田方面はアナグサレの異常な発生が大きな原因であつたらしい*。流失直前に東京都水試が採取したノリには顕微鏡的な患部が異常に濃密に、1mm²に数ヶ平均も認められた。流失期に羽田漁協石井氏が採取したノリは孔だらけで明らかにアナグサレであり、又12月に回復したノリにも相当数の停止したアナグサレの孔が認められていた。

従来の報告に二、三アナグサレに相当するものが見出される。1932年に三重水試³⁾は「ノリの放射線状菌病」として、桑名郡本曾町～三重郡川越村で12～1月に所々に緑色円形の紋が出来、大きくなると孔となり縁となる。根元付近まで侵されると流失する。広島水試1929年の *Actinomyces* による病害に似ていると報じているが、広島水試³⁾の場合はアカグサレ病であり、三重水試のは症状からアナグサレの疑が多い。

又1933年朝鮮洛東江でノリがほとんど全滅に近い被害を受けた。朝鮮水試³⁾はこの症状について「毒々しい緑色部を生じ」、「円い孔を多数生じ流失した」と報じ、この原因を diatom と細菌に帰しているが、症状からアナグサレが大発生したことは明らかで、diatom と細菌は二次的に被害を増大させた様に思われる。このほか、著者は気仙沼、塩釜湾、伊勢湾、広島湾でもこのアナグサレを認めている。

アナグサレの原因については寄生性の病因によると考えるが、未だ確認してはいない。今の所健全なノリに人工的に伝染させることは成功していない。寄生とすれば、ノリの細胞の内容全体をとりこんでしまうという症状から真菌類の寄生ではなく、変形菌 *Mycetozoa* の plasmodium 又は寄生性の *Amoeba* の寄生の様に見える点が多い。之等の中で海藻植物への寄生が報告されているのは、変形菌の *Labyrinthura* 及び *Plasmodiophora* で、欧米でアマモの病源とされ、又種々の海藻に寄生することが知られているが^{1) 6) 3)}、アナグサレの場合には特徴とされる紡錘細胞も又休眠細胞も認められないので、之等とは違うと思う。

注意されるのは、採取したノリが暖い所でむれると細胞の内容が一樣に緑色になり、変形して互に連なり一見類似した様子になることで、同様の現象が硫酸銅処理でも生じた場合があつた。この現象はノリの膜形質が死ぬ前に細胞膜がこわれると起きる様に思われる。この場合、変形した細胞の連なりは不規則に起るがアナグサレの場合には始めに侵された中心部から放射状に連つているのが著しく違う点である。

アナグサレと環境条件の関係については次の様なことが認められる。甚だしく発生するのは11月末～12月始で、水温が12～13°C以上の時であり、冬季には生じて多くは1～2mmで停止する。雨又は之に伴う出水と関係が大きいらしく、浦安及び羽田の大発生の直前には相当の降雨があつた。又朝鮮洛東江の場合には報文には記述がないが、大規模の河川改修直後であつたらしい。河からの土砂の流入とどうも関係があるらしく思われる。干出時間との関係は、やはり干出が少い程病害の進行が早い。

アナグサレの対策の一つは雨のあとの高水温の時に注意して早期に発見してアミの高さを上げることであろう。このほか、アカグサレにくらべて、薬剤処理がはるかに有効に出来る様で、之については別に報告する。

最後に御助言をいただいた科学博物館小林義雄博士、東大新崎盛敏博士に深く感謝いたします。

要 約

- 1) アサクサノリに特異な病害「アナグサレ病」が起き、ノリ養殖に相当の損害を与えているのを認めた。
- 2) 病因は変形菌の寄生ではないかと考える。侵されたノリの細胞は鮮緑色になつて変形し、始めに侵された点を中心にして放射状に連なり、やがて中心部から脱落流失する。このため患部は肉眼的には緑色に縁どられた円い孔（ノリの周辺から始つた場合には半円形にえぐられた形）になる。
- 3) 水温が高い時、特に降雨のあとに甚だしく生ずる。干出時間を多くすることにより軽減されるらしい。又薬剤処理が効果があるらしい。

文 献

- 1) Bessay, A.: "Morphology and Taxonomy of Fungi", Blakiston Company, Philadelphia (1950)

- 2) 朝鮮水試：洛東江に於ける海苔凶作の原因に就いて，朝鮮水試特輯 7, 1~29 (1934).
- 3) 広島水試：広島県下にてアマノリの侵されたる病害に関する調査，広島水試報，昭 5, 97~105 (1929) .
- 4) 小林善雄，大久保真理子：ラビリンスラの研究，Nagaoa, 3, 41~56 (1953).
- 5) 三重水試：海苔の放射線状菌病？ 三重水試時報 23, 472 (1932).
- 6) Renn, E. : "The wasting disease of *Zostera marina*", Biol. Bull., 70, 148~158 (1936).
- 7) 須藤俊造：アサクサノリの養殖を安定させるために，藻類 1, 17~21 (1953).
- 8) 時田 郁："スガモ・アマモの荒廃に関する考察"，北水試月報 3, 32~37 (1946).



Fig. 1 Fronds of *porphyra tenera* attacked by "perforating disease." $\times 1/2$

図. 1 アナグサレに侵されたノリの葉体

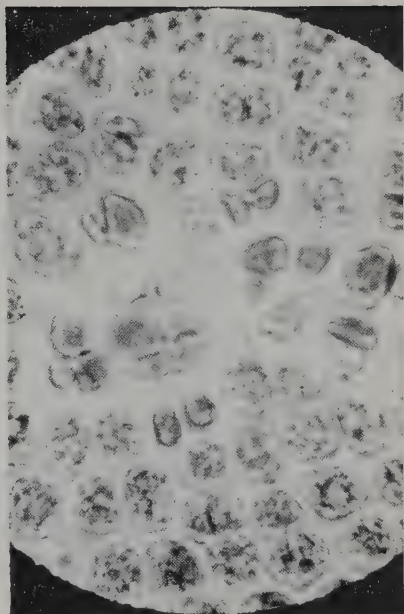


Fig. 2 Initial stage of the disease. $\times 300$

図. 2 初期の症状

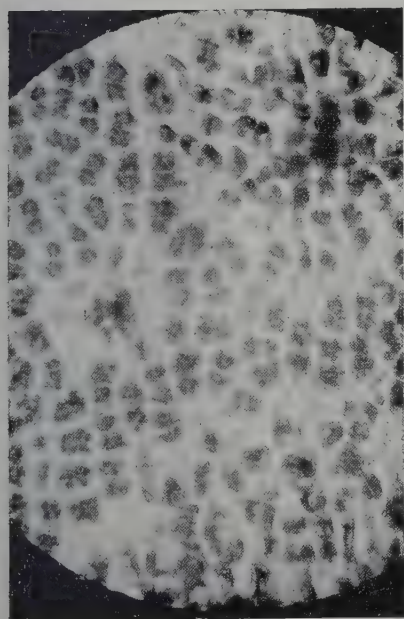


Fig. 3 Advanced stage of the disease. $\times 300$

図. 3 やゝ進んだ時期の症状

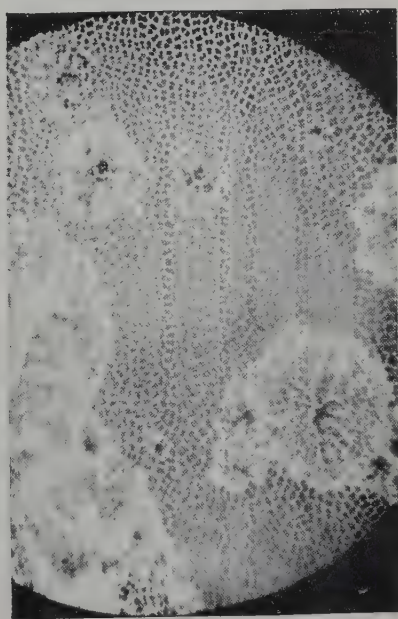


Fig. 4 Advanced stage of the disease. $\times 60$

図. 4 やゝ進んだ時期の症状

ノリのクサレに対する二、三の薬剤の抑制効果

須藤 俊造・梅林 脩

(東海区水産研究所)

On the Suppressing Action of Some Agents
on the Diseases in Nori (*Porphyra*) Culture
Shunzo SUTO and Osamu UMEBAYASHI

Agents, such as NaNO_2 and nitrofrazone were found to have the suppressing action on the diseases in Nori culture. In the laboratory the agents inhibited growth and reproduction of the pathogenic fungi in the concentration harmless to the *Porphyra* fronds. In the field the agents were sprayed to the Nori collectors exposed at low tide. The treatment seemed to control the prevailing of the diseases and to reduce the loss of crops.

ノリのクサレ対策の一つに薬剤処理が考えられるが、今の所この研究が進んでいない。新崎¹⁾はアカグサレに対する多くの薬剤の作用を報じたが、現場で効果のあるものが見出されなかつたという。著者は現場で効果のあるものを見出したいと努力して来たが、 NaNO_2 等が不満足ながら利用してよいのではないかと思われて来たので一応報告したい。

薬剤は新崎により或程度アカグサレに抑制作用があるとされたもの・適当な農薬・その他寄生菌に効力を予想されるものを片端から取りあげてゆくことにした。予備試験として、先ずノリに無害な最高濃度の大体を求め、次にこの濃度でアカグサレ病菌等の生長が抑えられるかどうかの見当をつけた。

今まで試みた中で、硫酸銅・晒粉・安息香酸エステル・エラサン(農薬)等は作用が小さいので除外した。 NaNO_2 及び nitrofrazone (商品名フラスキン及びノリフロソ) は或程度効果を認めたので、病菌の生長、繁殖に対する作用を更にしらべ、現場試験も試みた。この場合に薬剤処理の時間は現場で干潮時に作業をすることを考えて主に3時間又はそれ以下とした。室内実験の温度は $12\sim 15^\circ\text{C}$ であつた。海水は $\delta = 1.023$ を用いた。 NaNO_2 は濃度 1% まで使つたが、海水の δ を之に相当するだけ高めてもクサレには影響がまづなかつた。

室内実験 1.

NaNO_2 及び nitrofrazone の海水溶液にノリを浸して、常にノリに葉害の出なかつた最高濃度及び常に葉害を認めた最低濃度(%) は次の様であつた。葉害の判定は処理後海水にもどして1日して細胞に異常が見られるかどうかで行つた。

NaNO_2	3時間, 1.0/0.5	; 1 日, 0.5/0.2
フラスキン	" , 0.005/0.004	; " , 0.002/0.001
ノリフロソ	" , 0.005/0.004	; " , 0.002/0.001
NaNO_2 & ノリフロソ	1時間, -/1.0 & 0.008	; 3時間, -/0.5 & 0.004

室内実験 2.

アカガサレ病菌の胞子をうつしてから数時間後の若い菌糸のついているノリを薬剤に3時間浸し、後海水にもどした。処理前及び1日後に20菌糸について、一菌糸が侵したノリの細胞数をしらべ、処理前と1日後の平均値の差をこの間に一菌糸が侵したノリの細胞数とし、対照の場合と処理した場合のその比を求めた。

フラスキン	0.004%	0.45 (実験回数 4)
ノリフロ	0.004%	0.43 (" 3)
NaNO ₂	0.5%	0.28 (" 6)
NaNO ₂ 0.25% & ノリフロ	0.002%	0.30 (" 3)
NaNO ₂ 0.5% & ノリフロ	0.004%	0.31 (" 8)

フラスキン等は有害濃度に近い所でも菌の生長抑制が少い。NaNO₂ 及び NaNO₂・ノリフロ混液は有害濃度になおやゝ余裕のある所で抑制作用がやゝ大きい。

室内実験 3.

アカガサレの肉眼的な斑点、いわゆる「ホシ」の周囲にある最近1~2日の間に菌糸に侵されたノリの細胞は少しちぎれて内容は様々に青黒い。処理して海水にもどし、1日後にこの細胞(略称 DBC)の多少を見て菌の生長の良否を、又胞子嚢(Z)の形成の多少を見て菌の繁殖状況をしらべた。結果を-(なし又は僅少)と+(明らかに認める)に分け、この結果の見られたノリ葉体数を示す次の様であつた。

1時間処理	NaNO ₂ 1% & ノリフロ 0.008%	DBC	+	4	-	9	Z	+	0	-	13
	NaNO ₂ 0.5% & ノリフロ 0.004%			7		1			3		5
	対 照			18		4			17		1
2時間処理	同 上			2		6					
	対 照			8		0					
3時間処理	同 上			7		8			3		12
	NaNO ₂ 0.5%			3		5			0		8
	ノリフロ 0.004%			8		1			3		8
	対 照			5		2			14		4

以上の様に NaNO₂ 及び NaNO₂・ノリフロ混液はアカガサレ菌の生長を抑えるが、繁殖をより有効に抑制した。胞子嚢を盛に作っている「ホシ」等々に浸すと胞子放出は5~10分後には停止され、胞子嚢の形成も30分後にはとまるのを見た。ノリフロでは浸漬2時間後にも胞子の形成放出が盛に行われることが見られた。

室内実験 4.

アカガサレ²⁾の周囲の新らしく侵されたノリの細胞は、内容が先ず一様の青黒色に、次いで赤紫になり、1~2日後には緑色になる。停止したものでは周囲まで緑色である。青黒色の部分があるのを確かめて薬剤で処理し、1~数日後に青黒い部分の有無を見てクサレの進行如何をしらべた。

NaNO₂ 0.5% 及び NaNO₂ 0.5%・ノリフロ 0.004% 混液 30分浸漬で2~5日はアカガサレは止まらなかった(実験各2回)。浸漬を続けた場合、ノリフロ・フラスキン共0.001%で2日は進まず、0.005%では多少進行した(2回)。以上からアカガサレは NaNO₂ 及びフラスキン等により比較的容易に生長と止めることが出来る様に思われる。

現 場 実 験

干潮時に水面上に露出しているヒビ又はアミの一部に噴霧器で撒布し、又はアミをはずして浸して後に前の通りに張った。

千葉県長浦（実験時期にクサレ発生せず）。

1. 53年12月7日 ノリフロン 0.002% 撒布、3日後無害、20日後の収量は対照と差なし。
2. 53年12月7日 NaNO_3 0.5% 撒布、結果同上。

千葉県浦安（アカグサレが12月中旬～1月上旬に甚だしく発生）。

3. 53年12月24日 ノリフロン 0.002% 浸漬3時間、3日後無害、対照よりクサレ少く、ノリの光沢がよい様子。

4. 53年12月24日 NaNO_3 0.5% 浸漬3時間、同上。

5. 54年1月3日 NaNO_3 0.5% 浸漬3時間、4日後無害、収量見込400枚、対照は採取出来ず。

6. 54年1月7日 NaNO_3 0.5% 浸漬3時間、14日後無害、収量700枚、対照は0。

横浜市本牧（アカグサレ及びアナグサレが12月下旬～1月上旬に発生、1月下旬に停止）。

7. 54年1月12日 NaNO_3 0.5% & ノリフロン 0.004% 浸漬20分、翌日胞子嚢僅少、7日後無害、アカグサレ少く、ノリの生長がよい様子。

8. 54年1月12日 同上30分、結果同上。

9. 54年1月12日 同上1時間、結果同上。

10. 54年1月19日 同上撒布、1日後胞子嚢少し、6日後無害。

11. 54年1月19日 同上撒布、結果同上。

12. 54年1月25日 & 29日 同上2回撒布、10日後無害。

13. 54年1月25日 & 29日 同上2回撒布、結果同上。

14. 54年1月19日 NaNO_3 1% & ノリフロン 0.008% 撒布、2日後アナグサレ停止、6日後無害。

以上の様に今の所被害は認められず、アカグサレの進行期に行つた実験（5～9）では効果があつた様に見える。少くも胞子嚢形成が相当減少した。アナグサレは進行中であることが確認された（14）で進行がとめられている。

農業で使われている薬剤は植物体を被つて病菌の侵入を防ぐものが多く、一旦感染したものを治療するのは多くは困難とされている。ノリでは海中なので病菌の侵入を防ぐのは實際上困難で、感染したものの治療と再感染の防止という意味で使うはかなく、従つて薬剤でクサレを抑制するのは難かしいのではないかと始つて考へていた。しかし他面、病菌に侵されたノリの細胞は一般にちゃんと細胞膜との間に空隙が出来ている。このため干潮時に処理する場合、ここに薬剤が入つて作用し、健全なノリの部分では薬剤があまり侵入せず、生つて害が少ないということが考えられる。又ノリは生長が早く約半月毎に間引いて採取されるので、病菌を殺さなくても、生長を或程度抑えられれば相当被害を軽減出来る。この点では陸上の作物と違つて、感染したものの治療、再感染防止に希望があるのではないだろうか。

NaNO_3 及び NaNO_3 & ノリフロン混液ではアカグサレ病菌の生長・繁殖の抑制、アナグサレの停止が室実験で認められ、現場実験で或程度効力があるらしい。少くとも使用濃度では薬害は見られなかつた。資が極めて不十分であるが、クサレ対策は急を要する問題であるので一応ここに報告した。もし各地でこの結果が適切に判定され、又之がより有効な薬剤発見の端緒になればと希望している。最後に現場実験に所有の養殖アミの使用を許された横浜市本牧漁協鈴木伝吉・松本寅吉両氏に深く感謝いたします。

要 約

1. NaNO_2 0.5% 及び NaNO_3 0.5% & ノリフロソ 0.004% 混液は室内実験でアサグサレ病菌の生長・繁殖を或程度抑制する。之等はノリフロソ 0.004% と共にアナグサレ病の進行を停止させる。
2. 主として NaNO_2 0.5% & ノリフロソ 0.004% 混液を現場で干潮時に露出したノリに撒布し、又は浸漬した結果は薬害は見られず、クサレの進行期に行つた4例では抑制効果があると認めた。

文 献

- 1) 新崎 盛敏：“アサグサノリの腐敗病に関する研究” 日水会誌, 13, 74-90 (1947).
- 2) 須藤俊造・梅林脩：“アサグサノリの「アナグサレ病」(新称)について” 日水会誌, 19, 1176~1178, (1954).

Preliminary Report on the Marine Diatoms from Hachijô Island, Japan

Hideaki TAKANO

(Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory)

Hachijô Island, one of the Zunan Group (or Izu Islands), is located at lat. 33° 02'-09' N and long. 139°43'-52' E, 157 miles south of Tôkyô, just exposed to the great warm current, "Kuroshiwo."

The plankton materials dealt with here are those collected five times in the coastal waters beyond the breakwater, nine times at the beach, and twice in the tide pools of the island, covering the years 1950, 1951, and 1952. All were collected by means of plankton net of ordinary type, made of bolting cloth of 128 meshes a linear inch.

I. Pelagic Species

Ninety species of pelagic diatoms have been identified among the samples from the coastal waters (Table 1). Among them, *Nitzschia delicatissima* (Fig. 1) has hitherto

Table 1. Pelagic species collected in the surrounding waters beyond the breakwater
CC: very common, C: common, +: present, R: rare, RR: very rare

Species	Date	1952		1951	1952,	
		II 17	III 30	VI 9	VIII 25	X 18
<i>Stephanopyxis palmeriana</i>		+	+	RR		
<i>Thalassiosira subtilis</i>		+	C	R	RR	RR
<i>Antelminellia gigas</i>					RR	
<i>Coscinodiscus excentricus</i>				RR		
<i>C. concinnus</i>				RR	RR	RR
<i>C. lineatus</i>				RR		
<i>C. asteromphalus</i>		R	RR			RR
<i>C. stellaris</i>		R	R	RR		
<i>C. waillesi</i>		C	C			
<i>C. granit</i>		+	+			
<i>Planktoniella sol</i>		RR		RR		
<i>Gossleriella tropica</i>				RR		RR
<i>Asteromphalus heptactis</i>		RR				
<i>Corethron hystrix</i>		RR	RR			
<i>Lauderia borealis</i>		R	R	RR		RR
<i>Schröderella delicatula</i>				RR		
<i>Dactyliosolen mediterraneus</i>		RR		R		RR
<i>Leptocylindrus danicus</i>						RR

Received March 15, 1954 (印刷費負担)

Contribution B No. 142, from the Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory

<i>Guinardia flaccida</i>	R	+	R		
<i>Rhizosolenia fragilissima</i>			RR		
<i>Rh. cylindrus</i>	RR	RR	R	RR	RR
<i>Rh. bergonii</i>	+	R	R	R	R
<i>Rh. delicatula</i>	RR	R	R		RR
<i>Rh. stouterfothii</i>	R	CC	+		RR
<i>Rh. robusta</i>	RR	RR	R		RR
<i>Rh. styliformis</i> var. <i>latissima</i>	CC	CC	R	RR	RR
<i>Rh. setigera</i>	RR	R	R		
<i>Rh. hebetata</i> forma <i>semispina</i>	RR	RR	+	R	RR
<i>Rh. calcar avis</i>		RR	R	RR	RR
<i>Rh. cochlea</i>	RR	R			
<i>Rh. alata</i>	RR	RR	+	R	RR
<i>Rh. acuminata</i>			R	R	
<i>Rh. castracanei</i>			R	+	RR
<i>Rh. imbricata</i> var. <i>shrubsolei</i>	RR	RR	+	R	RR
<i>Bacteriastrium hyalinum</i>	R	R	R		RR
<i>B. varians</i>	R	R	R		RR
<i>B. elongatum</i>		RR	RR		RR
<i>B. comosum</i>	RR	R	RR	RR	R
<i>B. minus</i>	RR		RR		
<i>Chaetoceros coarctatus</i>	RR	R	R	R	R
<i>Ch. atlanticus</i> var. <i>neapolitana</i>	RR	RR	R		RR
var. <i>skeleton</i>			RR		RR
<i>Ch. dadayi</i>			RR		
<i>Ch. tetrastichon</i>			RR		RR
<i>Ch. danicus</i>			RR		
<i>Ch. densus</i>	R	+	R	R	R
<i>Ch. denticulatus</i>	RR	+	R	R	R
<i>Ch. rostratus</i>			RR		RR
<i>Ch. peruvianus</i>	RR	RR	R	R	RR
<i>Ch. pendulus</i>	RR	RR	R		RR
<i>Ch. decipiens</i>	R	R	R		+
<i>Ch. lorenzianus</i>	R	RR	+	R	C
<i>Ch. lauderi</i>			RR		
<i>Ch. compressus</i>	RR	+	+	R	R
<i>Ch. didymus</i>			R		R
var. <i>anglica</i>	RR	RR	+	R	+
<i>Ch. affinis</i>	R	R	+	R	+
<i>Ch. costatus</i>		RR		RR	RR
<i>Ch. paradoxus</i>			RR		RR
<i>Ch. laetuosus</i>			RR		RR
<i>Ch. pelagicus</i>			RR		
<i>Ch. brevis</i>			RR		

Ch.	<i>laevis</i>					RR
Ch.	<i>messanensis</i>		R	R		+
Ch.	<i>curvisetus</i>	RR	+	R		RR
Ch.	<i>pseudocurvisetus</i>			RR		
Ch.	<i>debilis</i>			RR		
Ch.	<i>tortissimus</i>	RR		RR		
Ch.	<i>anastomosans</i>			RR		
Ch.	<i>setoensis</i>			RR		
<i>Eucampia</i>	<i>zoodiacus</i>	R	R	R		RR
<i>E.</i>	<i>cornuta</i>			RR		RR
<i>Climacodium</i>	<i>biconcavum</i>	RR	RR	R	R	RR
<i>C.</i>	<i>frauenfeldianum</i>	RR	R	R	R	R
<i>Streptotheca</i>	<i>thamensis</i>	R	R	R		RR
<i>S.</i>	<i>indica</i>		RR		R	RR
<i>Ditylum</i>	<i>brightwellii</i>	R	R			RR
<i>D.</i>	<i>sol</i>	RR	RR	R		R
<i>Biddulphia</i>	<i>mobilitensis</i>			RR		
<i>B.</i>	<i>sinensis</i>	RR	RR			
<i>Cerataulina</i>	<i>bergonii</i>		RR	R		RR
<i>Hemiaulus</i>	<i>hauckii</i>			R	R	RR
<i>H.</i>	<i>sinensis</i>			RR		RR
<i>H.</i>	<i>membranaceus</i>		RR	R		
<i>Hemidiscus</i>	<i>cuneiformis</i>					RR
<i>H.</i>	<i>hardmanianus</i>	+	+	RR		
<i>Thalassionema</i>	<i>nitzschoides</i>	R	+	R		R
<i>Thalassiothrix</i>	<i>longissima</i>	RR	R	R		R
<i>T.</i>	<i>frauenfeldii</i>		RR	R		R
<i>Navicula</i>	<i>membranacea</i>			RR		
<i>Nitzschia</i>	<i>seriata</i>	R	R	R		R
<i>N.</i>	<i>delicatissima</i>		RR	RR		
Organic detritus				+		CC
<i>Trichodesmium</i> spp.				R		C

not been reported from the Japanese waters, though it is known as a widespread form (Gran and Angst, 1931; Cupp, 1943). This species resembles *Nitzschia seriata*, and they might have been sometimes confused.

The composition of diatom flora as well as total quantity varies with seasons. On June 9, 1951, when the surface temperature of the sea was raised (Fig. 2), the number of the species of diatoms was found to be the largest during the seasons of this observation, though the quantity was very small. Among the diatoms, *Rhizosolenia alata*, *Rh. imbricata* var. *shrubsolei*, *Rh. hebetata*, forma *semispina*, *Rh. stotterfothii*, *Chaetoceros lorenzianus*, *Ch. compressus*, *Ch. didymus* var. *anglica*, and *Ch. affinis*, occur predominantly. On February 17, 1952, the surface temperature was low, but

Fig. 1
Nitzschia delicatissima
×280

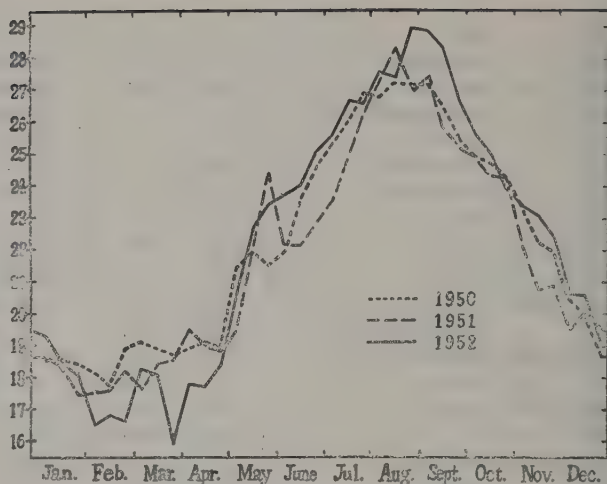


Fig. 2. Annual change of temperature of surface water at Kanminato, Hachijō Island
Data were provided by the Hachijō Gengyōjō, Tōkyō-to Fisheries Experimental Station.

diatoms were considerably increased in quantity. *Rhizosolenia styliiformis* var. *latissima* was the most predominant and the occurrence of three large solitary species, i. e., *Coscinodiscus wailesii*, *C. granii*, and *Hemidiscus hardmanianus*, was also notable. On March 30, 1952, diatoms were very abundant, making a large bulk of the mixed sample composed of phyto- and zooplankton. *Rhizosolenia styliiformis* var. *latissima* was the most abundant and others which prevailed in the previous month, excepting for *Rh. bergonii*, were also abundant. On August 25, 1952, when the surface temperature was high, diatoms were extremely small in quantity, with the exception of *Rhizosolenia castracanei* which was predominating in number. At this time, a blue-green alga, *Trichodesmium*, was abundantly collected, and the water contained a large amount of organic detritus. On November 18, 1952, when the water temperature was going down, the total quantity of plankton became very small. However, many species of diatoms, e. g., *Chaetoceros lorenzianus*, *Ch. decipiens*, *Ch. didymus* var. *anglica*, *Ch. affinis*, and *Ch. messanensis*, appeared in considerable quantity.

Compared with the papers by previous authors, the following seems to be worth mentioning. The oceanic diatoms, such as, *Dactyliosolen mediterraneus*, *Planktoniella sol*, *Gosleriella tropica*, *Climacodium biconcavum*, *Streptotheca indica*, *Ditylum sol*, and *Hemiaulus hauckii*, which were frequently found in the waters around the island in the present investigation, were reported by Aikawa (1936 a, 1936 b) as the invariable components of diatoms in the Kuroshio Current. It is an interesting fact that the neritic

species, such as, *Ditylum brightwellii*, *Eucampia zodiacus*, *Nitzschia seriata*, and *Thalassionema nitzschioides*, are also sometimes obtained in the surrounding waters of such a solitary island in an open sea as Hachijō Island. These species were reported by Aikawa (1930 a, 1930 b), Kurashige (1932), and Marumo (1951) from Sagami Bay and Tōkyō Bay. True neritic diatoms, *Skeletonema costatum* and *Asterionella japonica*, which are thought cannot hold their own through the oceanic conditions, were not found in the present samples.

Aikawa (1930 b, 1936 a, 1936 b) stated that the two genera, *Rhizosolenia* and *Chaetoceros*, were the most important groups of plankton diatoms in the Kuroshio region. These were also predominant forms in the present investigation, fifteen species of *Rhizosolenia* and twenty-nine species of *Chaetoceros* having been collected. *Rhizosolenia styliformis* var. *latissima* appeared in abundance in February and March, 1952, decreased greatly in number as summer approached and almost entirely disappeared in mid-summer. However, Aikawa (1935, 1936 c, 1938) emphasized that *Rhizosolenia styliformis* is a typical representative of the Kuroshio in summer, and Marumo (1950) also dealt with *Rh. styliformis* var. *latissima* on the same view. Again, Marumo (1951) reported that the variety mentioned above commonly occurred in Sagami Bay in February. The present writer has found *Rhizosolenia stolterfothii* and *Rh. castracanei* in considerable number in March and in August, respectively.

Among the species of *Chaetoceros*, the following seven were commonly collected; *Chaetoceros decipiens*, *Ch. lorenzianus*, *Ch. compressus*, *Ch. didymus* var. *anglica*, *Ch. affinis*, *Ch. messanensis*, and *Ch. curviseetus*. Sometimes *Chaetoceros atlanticus* var. *neapolitana* (Fig. 3) and *Ch. atl.* var. *skeleton* (Fig. 4) were found; they have

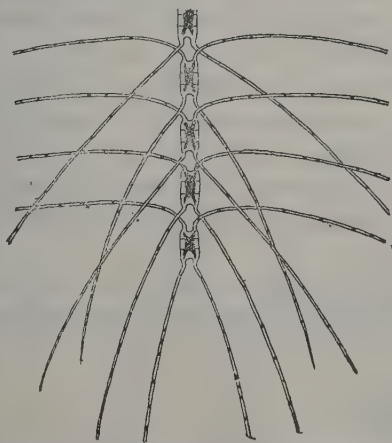


Fig. 3. *Chaetoceros atlanticus* var. *neapolitana* $\times 250$

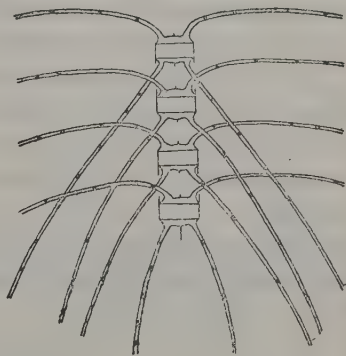


Fig. 4. *Chaetoceros atlanticus* var. *skeleton* $\times 330$

been considered as the warm water forms (Gran and Yendô, 1914, *Chaetoceras neapolitanum*; Cupp, 1943), in contrast with the typical form of *Ch. atlanticus* which is known to inhabit the cold boreal waters.

According to Aikawa (1936 a), *Coscinodiscus* increased in number at the north of the Zunan Islands in spring. In the present investigation, *Coscinodiscus wailesii* and *C. granii* were commonly found from late winter to early spring, but rarely found in warm season. As Cupp (1943) stated, they are north temperate or boreal species. This is also corroborated by the findings by Tamura (1951), Kokubo (1952), and the present observation, they prefer the colder water in autumn and spring in northern waters around Japan.

The large-sized diatom, *Hemidiscus hardmanianus*, was collected in winter in this investigation, though it has been reported to be the warm water species (Kokubo, 1952).

A large bulk of organic detritus was found in the samples collected in the season of the highest surface temperature, as in the cases reported by Aikawa (1930 b) and Tsujita (1953) in southern waters of Japan.

II. Littoral Species

Materials obtained from the small inlet of Aigae (Nakanogô Village), at the beach of Yaene (Ôkagô Village), and in the tide pools of Yaene and Ôkataura (Ôkagô Village) were composed of numerous littoral diatoms, numbering thirty-five species in all (Table 2). The following nine species may be the new record of distribution in the Japanese waters; *Triceratium pentacrinus*, *Biddulphia rhombus*, *Isthmia lindigiana*, *Grammatophora undulata*, *Gephyria media*, *Synedra radians*, *Cymbosira agardhii*, *Navicula grevillei*, and *Tropidoneis lepidoptera*.

Melosira moniliformis, *Arachnoidiscus ornatus*, *Triceratium* spp., *Biddulphia* spp., *Rhabdonema* spp., *Gephyria media*, *Licmophora abbreviata*, *Climacosphenia moniligera*, *Synedra fulgens*, *Achnanthes longipes*, and a few others were abundantly collected in the inlet of Aigae and at the beach of Yaene. The collection at the beach of Yaene on May 30, 1951, contained a large number of *Biddulphia pulchella* and *B. rhombus*.

Melosira moniliformis were predominating in number in the rock pool at Yaene, while *Climacosphenia moniligera* was predominant in the pool at Ôkataura in August, 1952.

Acknowledgements

The present investigation has been carried out aided by a "Grant-in-aid for Fundamental Scientific Research" of the Ministry of Education, for which the writer

Table 2. Littoral species collected at the beach, in the inlet, and in the tide pools
 CC: very common, C: common, +: present, R: rare, RR: very rare

Species	Station		Date		Yaene		Aigae		Tide pools	
	VIII	IX	V	W	VIII	IX	VIII	IX	Yaeone	Okataura
	14	10	30	8	15	30	15	30	in	out
<i>Merostoma montiformis</i>	RR	RR	+	RR					CC	RR
<i>Arachnoidiscus ornatus</i>	C	C	+	+					RR	RR
<i>Triceratium shadbolianum</i>	RR	RR	RR	RR					RR	RR
<i>T. formosum</i>	RR	RR	RR	RR					RR	RR
<i>T. pentactinus</i>	RR	+	+						RR	RR
<i>Ethmodiscus</i> sp.	RR	RR	RR	RR						R
<i>Biddulphia alternans</i>	C	+	+	+					+	RR
<i>B. titiana</i>	+	+	CC	+					RR	RR
<i>B. pulchella</i>	+	+	C	+					RR	RR
<i>B. rhombus</i>	RR	RR							R	+
<i>B. gibbosum</i> var. <i>excisa</i>	RR	RR		R					RR	RR
<i>Isthmia lindigiana</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Striatella unipunctata</i>	C	+	+	+					RR	RR
<i>Rhabdonema adriaticum</i>	RR	RR		RR					R	+
<i>Rh.</i> sp.	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Grammatophora marina</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>G. undulata</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Gephyria media</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Licmophora abbreviata</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Climacospheia montigera</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Dimerogramma williamsonii</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Synedra fulgens</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>S. radians</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Asterionella notata</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Achnanthes longipes</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Cymbosira agardhii</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Cocconeis pellucida</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Navicula aspera</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>N. grevillei</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Pleurosigma intermedium</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Trobidoneis lepidoptera</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Nitzschia longissima</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>N. paradoxa</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Amphiprora gigantea</i> var. <i>sulcata</i>	RR	RR		RR					RR	RR
<i>Amphiprora hyalina</i>	RR	RR		RR					RR	RR

expresses his sincere thanks. He is greatly indebted to Dr. Tokiharu Abe (Tōkai Regional Fisheries Research Laboratory, Tōkyō) for many favours extended to him during the investigation. Thanks are also due to Messrs. Osamu Umabayashi and Hidetora Okuyama (Hachijō Island) for their assistance in tiresome task of collecting samples. He is also much obliged to Prof. Shigeru Motoda (Faculty of Fisheries, Hokkaidō University, Hakodate) who gave him kind guidance.

References

- Aikawa, H. 1930 a: Tōki ni okeru Sagami Wan no Fuyūseibutsugakuteki Seijō. I. In Japanese. (The planktological properties of Sagami Bay in winter.) Suisan Gakkwai Hō, vol. 5, no. 3, pp. 267-284.
- 1930 b: The plankton of the southern seas of Japan, considered with reference to their hydrography. Rec. Oceanogr. Works Japan, vol. 3, no. 1, pp. 17-34.
- 1935: On the quantitative analysis of the plankton association in the adjacent seas of Japan. III. In Japanese. Jour. Imp. Fish. Exp. Sta., no. 6, pp. 131-171.
- 1936 a: The planktological properties of the principal sea areas surrounding Japan. In Japanese. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., vol. 5, no. 1, pp. 33-41.
- 1936 b: On the diatom communities in the waters surrounding Japan. Rec. Oceanogr. Works Japan, vol. 8, no. 1, pp. 1-159.
- 1936 c: A quantitative analysis of the plankton association in the adjacent seas of Japan. IV. In Japanese. Jour. Imp. Fish. Exp. Sta., no. 7, pp. 153-182.
- 1938: On the quantitative analysis of the plankton associations in the adjacent seas of Japan. V. In Japanese. *Ibid.*, no. 9, pp. 67-86.
- Cupp, E. E. 1943: Marine plankton diatoms of the west coast of North America. Bull. Scripps Inst. Oceanogr., Univ. Calif., vol. 5, no. 1, pp. 1-238, pls. 1-5.
- Gran, H. H., and Angst, E. C. 1931: Plankton diatoms of Puget Sound. Publ. Puget Sound Biol. Sta., Univ. Wash., vol. 7, pp. 417-519, 95 figs.
- Gran, H. H., and Yendō, K. 1914: Japanese diatoms. I. On *Chaetoceras*. II. On *Stephanopyxis*. Vidensk. Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl. 1913, no. 8, pp. 1-29, 16 figs. Christiania.
- Kokubo, S. 1952: Results of the observations on the plankton and oceanography of Mutsu Bay during 1950, reference being made also to the period 1946-50. Bull. Mar. Biol. Sta. Asamushi, vol. 5, nos. 1-4, pp. 1-54.
- Kurashige, H. 1932: Plankton distribution at Tōkyō Bay in the spring time with reference to the hydrography. Geophys. Mag., vol. 6, no. 3, pp. 275-285. Centr. Meteorol. Obs., Tōkyō.
- Marumo, R. 1950: Plankton in the sea area adjacent to Zunan Islands and Soto-Bōshū in summer, 1947. In Japanese. Oceanogr. Rep. Centr. Meteorol. Obs., vol. 1, no. 4, pp. 171-178. Tōkyō.
- 1951: On the planktological conditions of Sagami Bay from September, 1947 to July, 1948. In Japanese. *Ibid.*, vol. 2, no. 1, pp. 25-32.
- Tamura, T. 1951: On the seasonal change of the planktons making their appearance in the vicinity of Funka-Bay. In Japanese. Sci. Pap. Hokkaidō Fish. Sci. Inst., no. 8, pp. 26-38.
- Tsujita, T. 1953: A preliminary study on naturally occurring suspended organic matter in waters adjacent to Japan. In Japanese. Jour. Oceanogr. Soc. Jap., vol. 8, nos. 3-4, pp. 113-125.

A Simple Method for Frequent Sampling of Plankton from Deep Layers

Hideaki TAKANO

(Tōkai Regional Fisheries Research Laboratory)

It is customary for marine biologists to make sampling of the plankton from deep waters on a very few occasions because of the considerable time and effort required in the work on board. If circumstances permit, however, it is desirable to make plankton

sampling from deep layers as many times as possible.

It has occurred to the writer that the time for the work can be greatly saved in case a plankton sampler is attached simultaneously to a sounding wire for reversing water bottles. This idea was put in practice by the writer himself using a properly designed net (Fig. 1) at twelve stations in the Bering Sea and the northwestern Pacific on board the research vessel "Ten'yō-maru," Fisheries Agency, Japanese Government, during her cruise in June and July, 1953.

The sampler used is simply constructed of three principal parts: a head ring and two nets. A discarded can, 7.3 cm in diameter, was used for the head ring by removing the lid and bottom. The nets designed differently, made of bolting cloth (56.5 meshes per linear inch), are fastened to the ring, one inside of the other. The outer net is cylindrical, 66 cm long, and closed by a string at the posterior end. The inner net is conical in shape, 20 cm in length, and has an aperture, 2.0 cm in diameter, at the posterior end. The latter is set to prevent outflow of the catch from the outer net when these are stopped intermittently on the way of hauling. The head ring is fastened with

three short wires by a short rope to the shackle connecting the sounding wire and the lead which is lower about 2 meters than the lowermost water bottle (Fig. 2).

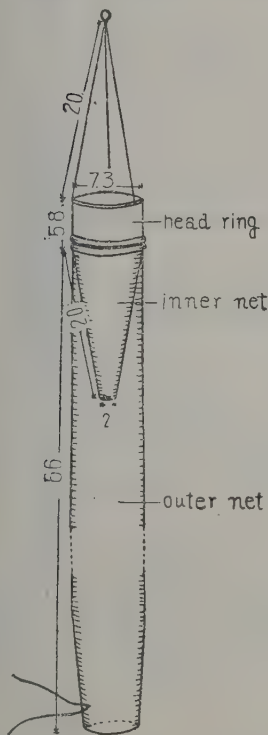


Fig. 1. The plankton net for sampling from deep layers (scale in cm)

Received March 15, 1954 (印刷費負担)

Contribution B No. 143, from the Tōkai Regional Fisheries Research Laboratory

When three water bottles are lowered, as they were, to the depths of 600, 800 and 1000 meters respectively, the net is hauled vertically downwards to the depth of 1002 meters and then upwards to the surface of the sea. During each course of downward and upward trips the net is stopped three times (at the surface, at depths of 200 and 400 meters) for about half a minute for setting the bottles on and off the sounding wire, and at the depth of 1002 meters for about 8-9 minutes for obtaining a right value of the reversing thermometers attached to water bottles.

A plankton sampler for the present method must be light one like described above. But many plankters which have some free swimming ability can be caught as well by such a small net as it is hauled upwards at a considerable speed (about 1.5-2 meters per second). The materials collected by the net from the twelve stations during the period under study consisted chiefly of various copepods; the others included were schizopods, amphipods, ostracods, chaetognaths, polychaets, etc. (Table 1). The largest forms among them were *Sagittia* sp., 3.3 cm in total length, and a species of schizopods, 2.3 cm in length from the tip of rostrum to the end of telson. Although there were a few individuals damaged to some extent, a majority of the catch was intact and available for study. The result from specific analysis on a part of the collection will be published later by Mr. Zinzirô Nakai, Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory.

The present method must be improved in regard to mechanism of the net, as it cannot determine the layer where samples are caught. An alternative that may be suggested for this purpose is to attach a few nets by some means at intervals along the sounding wire, or, to use some closing device for the net.

The writer wishes to express his sincere thanks to Mr. Nobuo Watanabe, Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory, who was the leader of the expedition, and to Mr. Syôtarô Sakai, Captain of the "Tenyômaru," for making facilities available for carrying out the experiment.



Fig. 2. Downward hauling of the net

Table 1. Constitution of material collected by the net

1953		W 7 15:20*	W 8 9:00	W 8 19:10	W 9 11:20	W 9 20:00	W 20 14:00	W 26 10:20	W 11 23:50	W 21 15:30	W 22 8:30	W 22 22:50
Date and hour	Lat. N Long. E	52°58/ 178°35'	54°45/ 175°40'	54°51/ 174°00'	54°00/ 171°00'	52°55/ 172°00'	50°17/ 171°13'	51°10/ 164°00'	49°35/ 161°05'	44°30/ 153°41'	42°21/ 148°42'	41°42/ 146°15'
Dolph (length of wire in m.)		502	1002	1002	1002	602	1002	1002	1002	1002	1002	1002**
Copepoda		170	130	100	100	120	340	40	140	300	450	610
Ostracoda		10	13	12	13	10	21	7	5	10	13	16
Amphipoda		1	14	2	2	1	3	2	5	7	6	6
Schizopoda		—	2	1	2	—	1	2	—	4	1	34
Chaetognatha		12	8	14	11	5	8	6	3	21	14	24
Polychaeta		2	2	2	1	—	5	—	4	6	—	1
Cephalopoda		—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Thecosomata		—	—	—	—	—	1	—	—	—	43	38
Hydromedusae		—	2	—	—	2	—	—	—	—	1	1
Number of individuals												

* Japanese standard time based on 135°E.

** At this time hauling was made in the following order:

surface → 1002 m → 400 m → 1002 m → surface, because water bottles failed to of crabs in the first up-bailing.

海 洋

OCEANOGRAPHY

On the Distribution of Nutrient Salts in the Equatorial North Pacific*

By Rinnosuke FUKAI

(Received May 30, 1953)

Introduction

Among the factors which govern the distribution of chemical constituents such as nutrient salts and dissolved oxygen in sea water, in addition to the hydrographical movements of sea water, it is clear that the biological factor, namely consumption or regeneration of the constituents by living organisms or from their corpses, play an important rôle in natural processes. Since 1937, various investigators¹⁾ have discussed this problem in connection with the existence of the oxygen minimum layer in the oceans, and it has generally been accepted that the biological factor cannot be ignored in natural processes. As the author had an opportunity of analysing the water samples collected from the equatorial region of the North Pacific Ocean, where the movements of sea water represent a characteristic feature of the tropical region, the distribution of nutrient salts has been investigated taking the biological factor into consideration.

Samples and Analytical Methods

Water samples were collected by members of the Nankai Regional Fisheries Research Laboratory (Kôchi, Kôchi Prefecture, Japan) when the marine observations on the fishing ground of tunny were carried out aboard "F.R.S. Tenyô Maru" in the summer of 1951. The analysis of the samples except those of dissolved oxygen was carried out by the author at the Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory (Tokyo, Japan) after about four weeks standing. The chemical constituents analysed were chlorine, phosphate-phosphorus and nitrate-nitrogen. Dissolved oxygen was determined by a member of the Nankai Regional Laboratory aboard the ship. As the area in which the observations were carried out was within a district of high temperature, the water samples to be analysed for phosphate and nitrate were carefully preserved by adding chloroform-toluol mixture and mercuric chloride solu-

tion respectively immediately after the sampling, in order to prevent bacterial growth. Although some changes in phosphate contents in the samples collected from the upper layers containing living organisms must be expected even if the above mentioned procedure has been adopted, serious errors will not be introduced since the phosphate contents of the upper layers are much lower than those of the deeper layers.

The analytical methods adopted were as follows: chlorine: titration method proposed by Fajans using uranine as the indicator²⁾; phosphate: colorimetric determination by Denigès-Atkins using Beckman's Model DU Quartz spectrophotometer³⁾; nitrate: colorimetric method with Harvey's reduced strychnine reagent⁴⁾.

Data for nutrient salts obtained from the equatorial region of the Pacific were accumulated through the observations made on board the "Carnegie" and the "Dana". But the data obtained from this region are much fewer than those from the equatorial Atlantic and there is a lack of systematic data in the Eastern Hemisphere. The data dealt with in this paper were obtained along the longitude 150°E and 160°E between the equator and latitude 20°N. Twelve samples were collected at each station from different layers above a depth of 1000 meters. Collection was carried out at about 50 stations, then about 600 samples were collected and analysed.

The distribution of the constituents was considered on the basis of the data obtained from longitudinal section along 150°E, since the conditions along 160°E did not differ significantly from those along 150°E.

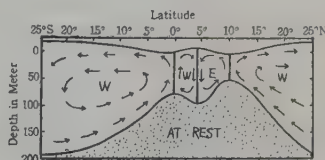


Fig. 1. Schematic representation of the vertical circulation within the equatorial region of the Atlantic. W: westward current. E: eastward current. (After Defant, 1936).

* Contribution B-No. 113 from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, Tokyo, Japan.

1) H. R. Seiwel, *Papers in Phys. Oceanogr. and Meteor.*, 5, No. 3 (1937); H. U. Sverdrup, *J. Conseil permanent intern. pour l'exploration de la mer*, 13, 163 (1938).

2) Y. Miyake, *This Bulletin*, 14, 29 (1939).

3) R. Fukai, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, in press.

4) H. Wattenberg, *Rapp. et Proc.-Verb. des Reunions. Conseil permanent intern. pour l'exploration de la mer*, 103, 1 (1937).

Results and Discussion

1. General Feature of Water Movements in the Region in Question—A. Defant⁵⁾ derived theoretically a schematic representation of vertical circulation of water within the equatorial region of the Atlantic as shown in Fig. 1. According to the schema, convergence (sinking of water) or divergence (upwelling of water) is developed at the boundary between the currents, and it is ex-

pected that the distribution of chemical constituents may fit with the schema. Based upon the data obtained on board the "Carnegie" (1929), Sverdrup et al.⁶⁾ recognised the close agreement between the water movements and the distribution of the constituents in the upper layers.

2. Chlorinity Distribution in the Longitudinal Section—The data for chlorine determination were given in term of chlorinity. In Fig. 2, distribution of chlorinity in the

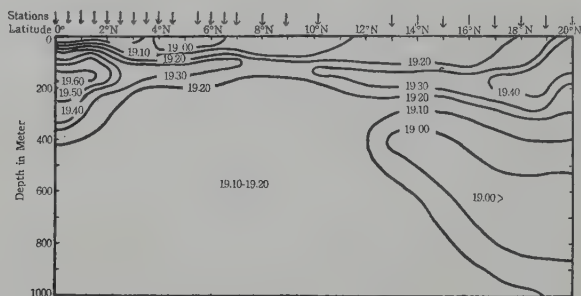


Fig. 2. Chlorinity distribution in the longitudinal section along 150°E. Units: ‰.

longitudinal section along 150°E is given. In this figure, it is obvious that the intermediate water of the North Pacific appears within the depths between 400 m. and 800 m. at lat. 12°N and northwards. As going to the south, the water below the intermediate layer becomes homogeneous and the characteristic water of the equatorial region having high

chlorinity ($Cl > 19.30\%$) appears in the upper layer. But whether the water movement has influence on the distribution of chlorinity is not clear.

3. Distribution of Dissolved Oxygen and Phosphate-phosphorus in the Section—The distributions of dissolved oxygen and phosphate are illustrated in Figs. 3 and 4, respec-

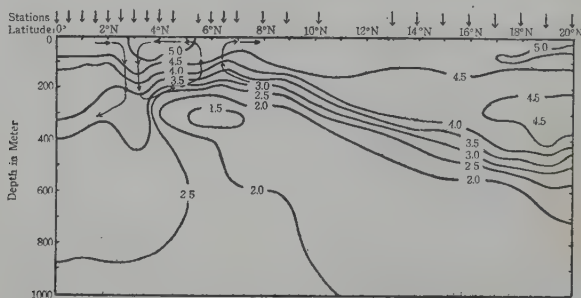


Fig. 3. Distribution of dissolved oxygen in the longitudinal section along 150°E. Units: O₂ ml. per liter.

tively. In these figures, the corresponding distribution of these constituents with the

schema presented by Defant is clearly shown. The convergence occurring near lat. 3°N and divergence near 6°N are recognised. The water movements suggested by the distribution of the constituents are shown by the arrows. From these figures, it is concluded that the vertical movements of water affect

5) A. Defant, Deutsche Atlantische Expd. *Meteor*, Bd. VI, Teil I (1936).

6) H. U. Sverdrup et al., "The Oceans", Prentice-Hall, New York, 1946, p. 711.

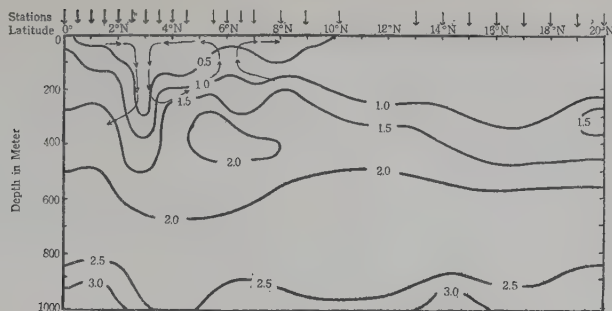


Fig. 4. Phosphate distribution in the longitudinal section along 150°E. Units: $\mu\text{g-atoms PO}_4\text{-P}$ per liter.

the distribution of the constituents at a depth as low as 500 m.

Although the water movements affect decidedly the distribution of the constituents in the region in question, it cannot be explained simply by the structure of water movements that a pool of minimum content of dissolved oxygen or maximum content of phosphate appears at a depth of about 300 m. The extreme value of the constituents in an enclosed domain should appear only when the decomposition of dead organisms, namely the consumption of dissolved oxygen or the regeneration of phosphate takes place within the domain⁷⁾. It is a remarkable fact that the domain lies just below the divergence, for areas in which upwelling of water is taking place have high fertility due to the nutrient salts transported from the layers below, and are able to support larger populations of organisms than other areas. If a greater quantity of dead organisms in this area decomposes while sinking, decomposition processes occurring in this water column will be more vigorous than those in other areas. In consequence, it is probable that the maximum decomposition may occur in the above mentioned domain.

4. Relationship between Oxygen Minima and Maxima of Nutrient Salts—Before considering the decomposition processes quantitatively, the vertical distribution of the constituents is given in Fig. 5. From the figure, it can be seen that the extreme values of these constituents appear in close correlation with each other and are centered at a depth of 300 m. Although vertical distributions of phosphate and nitrate seem to be in parallel correlation, it is noteworthy that the gradient of phosphate increment is larger than that

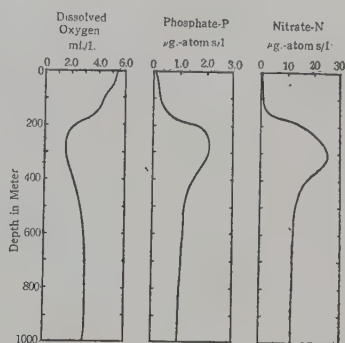


Fig. 5. Typical vertical distributions of dissolved oxygen, phosphate-phosphorus and nitrate-nitrogen in the Equatorial North Pacific based on the data obtained at Station 29 (lat. 4°30'N, long. 150°02'E).

of nitrate increment at depths within 200~300 m. This may be attributed to the difference in the rates of liberation between phosphate and nitrate *in situ*, as the author has recently pointed out⁸⁾. Due to the lack of available data for nitrate, further detailed discussion concerning the vertical distribution of nutrient salts is impossible.

5. Quantitative Consideration on the Rate of Decomposition—In order to obtain quantitative knowledge upon the rate of decomposition in connection with the appearance of oxygen minima and nutrient salts maxima, computations were carried out introducing some simplifying assumptions.

If we consider a cube of sea water of a unit volume *in situ*, the change of concentration of the constituents affected by the biological factor in this cube can essentially be expressed⁹⁾.

8) R. Fukai, This Bulletin, 25, 323 (1952).

9) H. U. Sverdrup, J. Conseil permanent intern. pour l'exploration de la mer, 13, 163 (1938).

7) G. A. Riley, Bull. Bingham Oceanogr. Collection, 8, Article 1 (1951).

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = R + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{A_x}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{A_y}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{A_z}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \left(V_x \frac{\partial C}{\partial x} + V_y \frac{\partial C}{\partial y} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \dots (1),$$

where, C_0 : Concentration of the constituent in the cube,

δ : Specific gravity of sea water,

R : Biological rate of change,

A_x, A_y, A_z : Coefficients of eddy diffusivity along x-, y- and z-axis, respectively,

V_x, V_y, V_z : Current velocity components along x-, y- and z-axis, respectively.

We take x-axis from the east to the west, y-axis from the south to the north and z-axis from the surface to the bottom and make the following assumptions.

1. Steady state has been established. In other words, the distribution of the concentration is not altered in the course of time.

2. The distribution of the concentration is homogeneous along the east-west axis.

3. Current velocities except along the east-west axis, are negligibly small in the computation.

Under these assumptions, equation (1) is reduced as follows:

$$R = - \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{A_y}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{A_z}{\delta} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \dots (2).$$

Assumptions 1 and 2 are supposed to be reasonable, because the difference between the distribution pattern along 150°E and that along 160°E is small. Assumption 3 is also likely correct since the vertical current velocity is nearly equal to zero at depths such as an oxygen minimum layer and horizontal current velocity along y-axis, V_y , may also be ignored because it does not exceed the order of 0.5 cm/sec.

Now let us assume that δ equals unity and A_y and A_z are constant and rewrite the equation (2) into a finite form. Then we may obtain.

$$R = - \left[A_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + A_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \dots (3).$$

We cannot calculate the values of R unless the values of A_y and A_z are known. However, the derivation of physical coefficients, A_y and A_z , from the present data is difficult. Accordingly, the values which have been ob-

tained so far for these coefficients in various regions¹⁰⁾ are introduced. Thus, the values of R are calculated by introducing the gradients of the concentration near 300 m. depth. The results are shown in the tables. Tables I and II indicate the rate of phosphate libera-

TABLE I

VALUES CALCULATED FOR PHOSPHATE LIBERATION
Units: 10^{-8} μ g.-atoms PO_4 -P/l. sec.

A_x / A_y	10^6	10^7	10^8
0	0.3	3.4	34
10	5.1	8.2	39
50	24	27	58

TABLE II

VALUES CALCULATED FOR OXYGEN CONSUMPTION
Units: 19^{-8} ml. O_2 /l. sec.

A_x / A_y	10^6	10^7	10^8
0	-0.4	-3.6	-36
10	-9.3	-12.5	-45
50	-45	-49	-81

tion and oxygen consumption, respectively. As it is considered that $A_y = 10^7$ C.G.S.¹¹⁾ and $A_z \leq 10$ C.G.S.¹²⁾ in the layer in question, the rate of $3 \sim 8 \times 10^{-8}$ μ g.-atoms PO_4 -P/l. sec. for phosphate liberation and of $3 \sim 12.5 \times 10^{-8}$ ml. O_2 /l. sec. for oxygen consumption may be estimated. Knowledge concerning the biological rate of change *in situ* has scarcely been accumulated. The values here proposed are about ten times higher than those proposed by Riley in 1951.⁷⁾ But, these values are probably reliable, for they are estimated for a particular layer within the tropical region of high temperature, while Riley's values are those for the whole Atlantic Ocean.

Summary

The present author carried out the determination of nutrient salts of the water samples collected from the equatorial region of the North Pacific in 1951, and their distributions have been investigated taking the biological factor into consideration.

The author found that the distributions of nutrient salts were closely connected with the structure of the movements of sea water in this region and that the effect of water movements was extended to a depth of 500 m. On the other hand, it is suggested that the oxygen minima and nutrient salts maxima developed just below the divergence are caused by the biological factor.

10) H. U. Sverdrup et al., "The Oceans", Prentice-Hall, New York, 1946, p. 484.

11) R. B. Montgomery and E. Palmén, *J. Marine Res.*, 3, 112 (1940).

12) H. R. Seiwel, *Papers in Phys. Oceanogr. and Meteorol.*, 3, No. 1 (1935).

The estimations of biological rate of change of the constituents in the layer in which the decomposition processes might occur were made, introducing some simplifying assumptions. As the results, the values of $3\sim8\times10^{-8}$ $\mu\text{g.}$ -atoms $\text{PO}_4\text{-P/l.}$; sec. for phosphate liberation and $3\sim12.5\times10^{-8}$ ml. $\text{O}_2\text{/l.}$ sec. for oxygen consumption were obtained. These values are probably reliable as the measure indicating the rate of decomposition processes which take place in the subsurface layer within the region in question.

The author desires to express his hearty thanks to Prof. Kenjirô Kimura of Tokyo University and Dr. Masao Migita of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory for their valuable advice. Many thanks are also due to Mr. Hiroshi Yabe and other members of the Nankai Regional Laboratory who have placed water samples at the author's disposal.

*Tokai Regional Fisheries Research
Laboratory, Tokyo, Japan*

漁 具 漁 法

FISHING GEAR AND METHODS

罟網にはいる魚は囊の位置・網の種類を

どのように選擇するか—I.

カイズ・クロダイ

宮 本 秀 明

(東海区水産研究所)

How do Fish Select Positions of and Materials for the Bag
When Entering into "Masu-Ami" ?—I.Experiments with
the Black Porgy, *Sparus swinhonis* GÜNTHER
Hideaki MIYAMOTO

"Masu-ami" is a common type of trap nets for use in shallow water fisheries in Japan. The net is constructed with three main parts, a lead net, fence and bags, as shown in Fig. 1. In general practice three or more bags are placed at different position of the fence. Fishermen haul the bags once or twice a day to capture the fish which have entered in to them.

The purpose of the present study is to examine fishing efficiency of the bags which may vary depending upon their positions in the net and thread materials used for the bags. A factor as to whether or not the bags have been dressed with a dye may also have different effect upon the catch. For this reason series of experiments were carried out at two fishing grounds in Kanagawa Prefecture during the periods of May to December 1951, and March to November 1952, using from three to five bags per set for a test as shown in Figs. 3—5.

Each of the bags was made of different materials of thread such as nylon, vinylon and cotton which were either dyed or not dyed. From the results indicated in Tables 1—4 and Figs. 6—9, we may assert the following:

1. If all the bags of a net were made of the same kind of a thread material and a dressing dye, the catching ratio of each bag is nearly constant in accordance with their respective position in the net through a period of the test.

The catching ratio by position may be summarized as follows:

i) The net at Ottomo, May 17 to December 27, 1951

Position of Bags	I	II	III	IV
Catching Ratio (S%)	11	39	39	11

ii) The net at Natsushima, June 9 to November 25, 1951

Position of Bags	I	II	III
Catching Ratio (S%)	14	31	55

iii) The net at Natsushima, March 9 to November 11, 1952

Position of Bags	I	II	IV	V
Catching Ratio (S%)	18	32	32	18

S % : Strength of selective action of the fish for a bag position calculated by dividing the catch of a bag at a position by the total catch of the net.

No bag used at the position III.

2. When the bags, each made of a different material and dressing, were used together in the same net, a nylon bag dyed in blue was found more efficient than any other bags. Both the bags of non-dyed nylon and of the one dyed with cutch followed the blue nylon bag in their efficiency. The bags made of either vinylon or cotton had good catch, too. However, when dyed with cutch, they were not so effective as the ones used without being dyed. The cotton bag dressed with coal tar had the poorest catch among them. This conclusion has been drawn on the basis of the following calculation and comparison.

Let S represent the strength of selective action of the fish for a position of a bag, and E the strength of selective action of the fish for a kind (thread material and dressing) of a bag. Then the strength of a bag at a position prepared in a certain kind may be expressed by SE . As the value of S corresponding to a bag at a position has been determined as above, the value of SE will be obtained from experiments (Figs. 8-9). Take the test 5 in Fig. 8 for example.

$$\begin{aligned}
 S_I E_V &= 14.3 & S_{II} E_I &= 8.6 \\
 S_I &= S_I = 18 & \therefore 18 E_V + 18 E_V &= 14.3 + 8.6 & \therefore E_V &= 0.64 \\
 S_{II} E_A &= 28.6 & S_{IV} E_A &= 48.5 \\
 S_{II} &= S_{IV} = 32 & \therefore 32 E_A + 32 E_A &= 28.6 + 48.5 & \therefore E_A &= 1.24 \\
 \text{Accordingly } E_V : E_A &= 0.64 : 1.24 = 1 : 2
 \end{aligned}$$

Here S_I to S_V denote the strength of selective action of a bag when placed at the positions I to V; and E_V , E_A the selective strength of a bag made of vinylon or nylon respectively.

Table 6 and Fig. 10 show the value of E when the bags of various kinds were used together in a certain combination so as to see comparative efficiency of them.

緒 言

柵網は瀬戸内海や三河湾・東京湾のような浅海に多数に敷設されている小規模な定置網の一種で、第1図に示すような構造をしており、垣網で誘導されて来た魚群は底の無い囲網の中にはいつて外海と遮断され、それから囲網の屈曲した角々に取付けられた円錐形の囊網の中へ陥る。一個の柵網には三個以上普通数個の囊網が取付けてあつて、毎日ほぼ時間を定めて此の囊網の部分を引き上げ、中にはいつている魚を取上げる。

此の様な構造をした網では、囲網に取付けた囊網の位置によつて夫々の魚の配分量が異なることが考えられる。

即ち囲網の正面に位置する囊或は左右にある囊または囊口を沖に向け囊尻が陸岸の方に張られた囊などでは夫々の囊にはいる魚の入網回数なり入網尾数が魚種によつて異なることが想像され、それらの配分が判れば、囲網内での魚の移動経路或は逃路の方向に対する選択性の強弱のようなものも推定され、それを知る事によつて色々な種類の型の定置網の合理的な網型を決める研究の一助にもなるものと思われる。

また囊網へはいる魚は囊網の構造や大きさを一定にすれば、囊網の明るさそのものが漁獲に相当な比重を以て影響すると云われ、実際には当業者も此の点に相当留意している。

柵網に限らず、一般に網漁具の網地の色彩・明暗と漁獲との間には微妙な関係があるが、従来の漁網は、

極く特殊なものを除いて、魚に対する網地の明暗色彩を懸念しながらもむしろ網地の防錆を第一義的に考慮して、防錆染料の持つ色そのまゝを許容せざるを得ない立場にある。然るに最近合成繊維製漁網が出現して漸く一般に普及せんとしつつあり、上述のような不便は全く打破され、自由な染色が可能となつて来たので、魚の好む色彩・明暗と云うようなものがあるとすれば、漁網の夫々の任務に応じて最適な染色を行うこ

とが漁撈上有利である事は論ずる迄もない。

即ち本研究は以上の様な理由から、枴網へはいる魚が、枴網全体の大きさ及び型状との関係に於て囊の位置をどのようにに選択するか、囊網に使用した網地の材料や色彩の違いによつて魚の入網にどのような影響を与えるかを確める為に、実際漁場で実地網について試験したものである。

猶本実験は東海区水産研究所

に於て実施計画中の処、水産研究会に於て合成繊維漁網耐用実地試験を行うに当り両者協同し、前者は上述の項目を後者は主として合成繊維の耐久試験を行つた。試験に必要な所要資材は之を両者から横浜市金沢区洲崎大橋信重氏に貸与試験せしめ、必要な資料は総て之を被貸与者にとらしめたものである。本試験に当り多大の御便宜を与えられた財団法人水産研究会々長村山敏三氏並びに大倉史郎氏及び資料整理に助力を得た塩田衛二君に感謝の意を表する次第である。

試験の概要

1. 試験漁場

試験漁場は第2図に示す様に乙鱸と夏島の二ヶ所である。乙鱸漁場は乙鱸海岸沖距岸約 500 m、水深 5 m 余、全体として大きい湾形をした乙鱸海岸の一番奥の方に位置している。夏島漁場は湾の出口に近く位置し、鍵型になつた約 470 m の岸壁の略々中央から凡そ 50 m 離れて垣網を建て、それから 90 m の処に身網がある。身網の水深約 5 m、底質は砂。

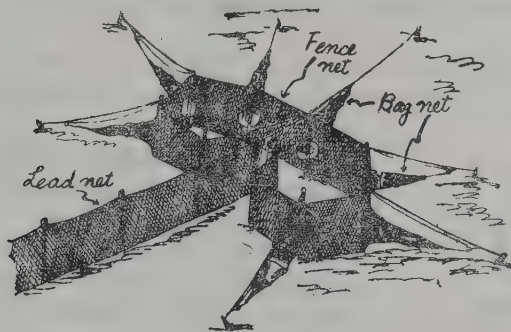


Fig. 1 "Masu-ami" a kind of Japanese trap net.



Fig. 2 Map of the fishing grounds where the "Masu-ami" were set
A, Ottomo, B; Natsushima, near Yokohama.

2. 試験漁具の構造

1) 昭和 26 年乙鰯漁場へ敷設した網

垣網は全長 90 m, マニラトワイン 1.3 匁, 蛙又 2 寸目, カッチ染。袖網は 9 m, 垣網の網地に同じい。但しコールタール染。

囲網は全周 78 m, 綿糸 20 番手 15 本, 蛙又 12 節, 150 掛, 縮結 3 割。カッチを重クロム酸カリで固定して染付けてある。アミラン網地の場合は 9 本 9 節 150 掛, ビニロン網地の場合は 12 本 8 節 100 掛, 両者共に染色しない。

囊網は長さ 6 m, 個数 4 個, 綿糸 20'S 18 本 9 節, アミランは 12 本 10 節, ビニロンは 20'S 15 本 15 節, 即ち各囊網は綿糸・アミラン及びビニロンで太さ糸の太さ目合を幾分異にしているが余り大きい違いはない。

全体的な平面図を第 3 図に示す。此の囲網の網型は普通舁網業者が採用しているものとは違っている。

2) 昭和 26 年夏島漁場へ敷設した網

垣網の全長 90 m, 使用網地は乙鰯漁場のものと同じ, 囲網は全周 36 m, 綿糸 20'S 18 本無結節 10 節, 縮結 3 割コールタール染。囊網は長さ 6 m, 個数 4 個, 綿糸の囊のみ 20'S 18 本無結節 10 節を使い, その他は総て乙鰯漁場のものと同じ。囊の寸法は夏島・乙鰯両漁場ともに総て同一。夏島漁場の網の設計を第 4 図に示す。

3) 昭和 27 年乙鰯及び夏島へ敷設した網

昭和 27 年に敷設した網は乙鰯・夏島両漁場とも同一構造のものである(第 5 図)。即ち垣網・囲網及び囊網は総て前年度のものを使用した。但し囲網の形状寸法は一般業者の使用する普通の型に属する。全周 60 m, 囊網は五個取付けられるようになってい。敷設漁場は両者共前年度と同じ位置である。

3. 試験方法及び試験期間

上述のような構造の舁網について, 囊網を綿糸素網・同カッチ染及びコールタール染にしたもの, ビニロン素網及び同カッチ染にしたもの, アミラン素網及び水色染並びにカッチ染にしたものの八種類用意し, 之等八種類を色々に組合せて, 各囊へはい入る魚の量がどう変化するかを, 位置別・魚種別に調べた。

即ち揚網の度毎に, 各囊別に漁獲物の種類別数量(尾数及び重量), 各魚種別平均体重, 天候気温水温などを測定記録した。

記録を採った期間は次の通りであるが,



Fig. 3 Structure of the "masu-ami" used at Ottomo 1951. The bag-position I to V correspond to these in Table 1.

此の間網の修理・囊網の組合せの変更その他で二、三日宛中断した以外は略々連続記録が行われた。

昭和 26 年度乙鰯漁場 自 5 月 17 日至 12 月 27 日, 同夏島漁場 自 6 月 9 日至 11 月 25 日

昭和 27 年度乙鰯漁場 自 3 月 28 日至 11 月 11 日, 同夏島漁場 自 3 月 9 日至 11 月 11 日

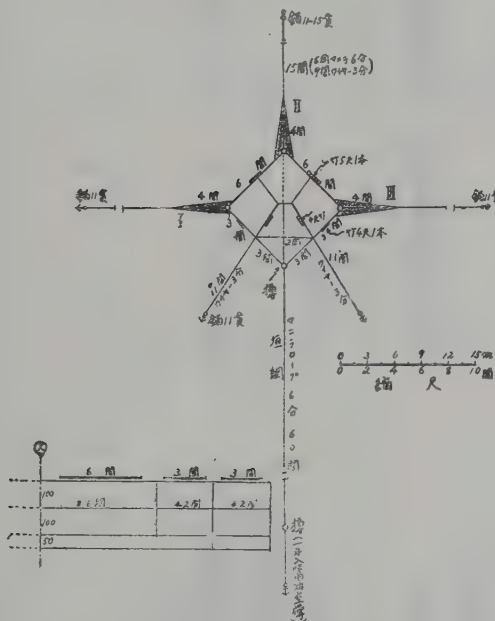


Fig. 4 Structure of the "masu-ami" used at Natsushima, 1951

The bag-positions I to III correspond to these in Table 2.

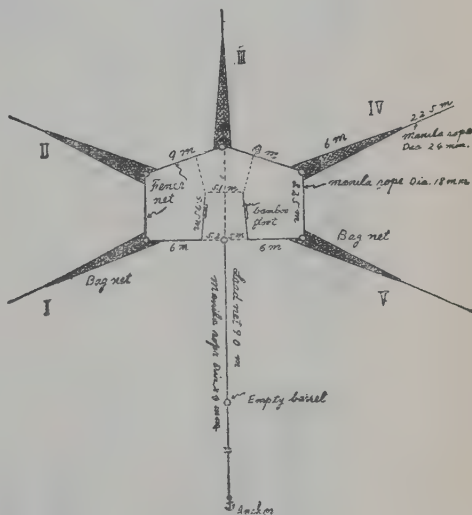


Fig. 5 Structure of the "masu-ami" used at Ottomo and Natsushima, 1952

The bag-positions I to V correspond to these in Tables 3 and 4.

試験結果

漁獲された魚種は約 20 種類前後に及ぶが、此处では主要漁獲目的魚の一つであるカイズ・クロダイのみについて述べる。3 乃至 5 個の囊網の位置別・材料別組合せの一系列毎に、各囊にはいつたクロダイの総入網回数及び入網尾数を集計して第 1～第 4 表を得た。之等の表の数値を%で表示したものを第 6～第 9 図に示す。此処に総入網回数とは一系列の試験期間中に行われた揚網毎に漁獲のあつた回数を言う。集計に当つては朝持と夕持とを区別して取扱うべきであろうが、朝の揚網が日出後相当遅れている事や、夕持後猶明るい時間が相当にあつた事、一日に一回のみの揚網が多かつたことなどから、朝網と夕網とを分ける事なく一緒に取纏めた。

表及び図の結果から一此の様な試験では関与する条件や未知の要素が非常に多いため結果は非常にちらばるものと思われるがそれでも猶

- 1) 全部の囊を同一種類にした場合は、漁獲は囊の位置によつて略々一定値にあると見られること。
- 2) 異つた囊を組合せた場合は、位置の選択性は破れ、囊の種類によつて漁獲が大きく変動して来る事

Table 1. Number of catch of the Blak Porgy by kind and position of bag off Ottomo, 1951

試 験 番 号 Experiment	I				II				III				IV				計 Total	
	袋 Bag		入網回数 N. C.		入網回数 N. C.		入網回数 N. F.		入網回数 N. C.		入網回数 N. F.		入網回数 N. C.		入網回数 N. F.		Total	Total
	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag	種 Bag		
1	V. C.	0	0	14	18	A	2	2	2	C. C.	0	0	0	0	0	16	20	
2	A	3	3	0	0	V	2	2	2	V. C.	0	0	0	0	0	5	5	
3	C. T.	0	0	0	0	C. C.	0	0	0	A	4	4	4	4	4	4	4	
4	V	1	1	2	2	C. T.	1	2	2	A	7	11	11	11	11	16	16	
5	A	2	2	0	0	C. T.	0	0	0	C. T.	0	0	0	0	0	2	2	
6	C. T.	0	0	1	1	C. T.	1	1	1	C. T.	5	7	11	20	17	28	28	
7	V	6	9	13	37	V	10	34	34	V	9	15	15	15	38	95	95	
8	C	8	28	11	72	C	11	57	57	C	11	37	37	37	41	194	194	
9	A	2	14	13	41	A	19	68	68	A	4	11	11	11	38	134	134	
10	C	3	3	9	30	C	12	29	29	V	1	2	2	2	25	64	64	

See Fig. 3-1 for the positions of the bags I to IV.

Throughout the report, kinds of the bags (thread material and dressing) are designated by the following letters :
 A—nylon ; V—vinylon ; V. C.—Vinylon dyed by cutch ; C—cotton ; C. C.—cotton dyed by cutch ; C. T.—cotton dyed by coal tar, A. C.—nylon dyed by cutch ; A. B.—nylon dyed in blue, the last two appearing later.

N. C.: Number of haul contained the black porgy.

N. F.: Number of catch excluding other fishes than the black porgy.

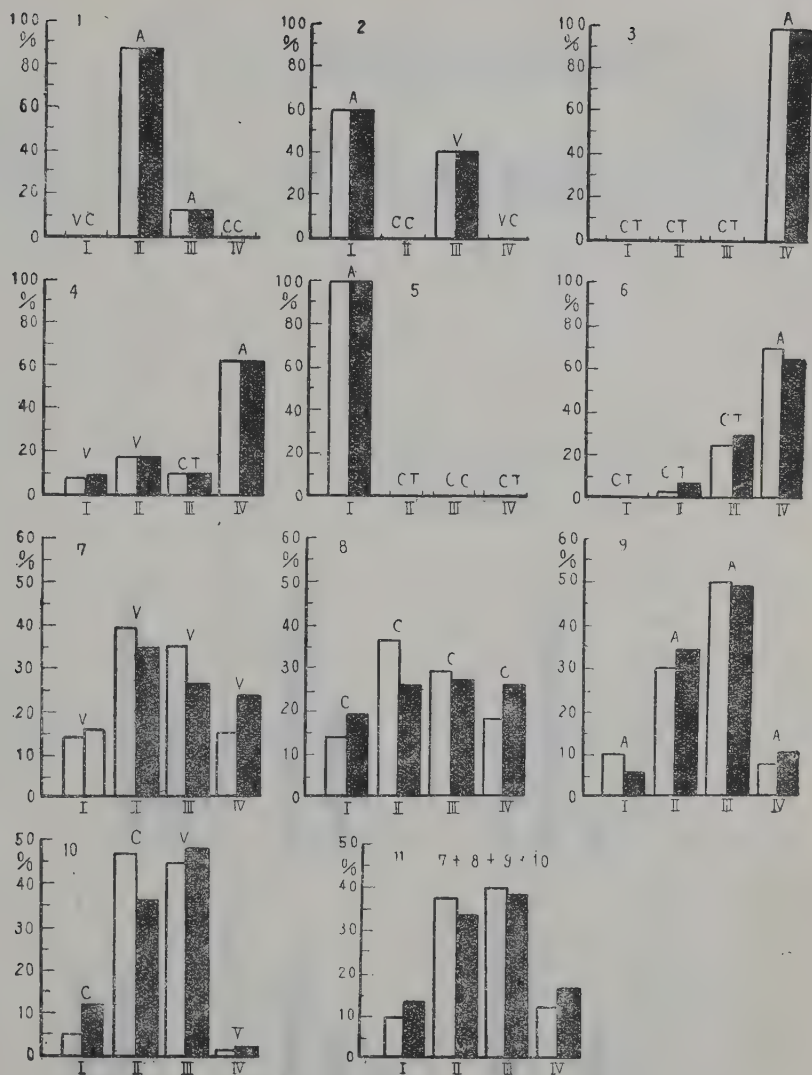


Fig. 6. Catching ratio of the Black Porgy by kind and position of Bag off Ottomo, 1951

Black column: Percentage of haul contained the black porgy on the basis of the total number of haul

Open column: Percentage of catch of the black porgy on the basis of the total catch fish.

The same expressions are used in Figs. 7 to 9.

See Fig. 3—1 for the bag positions I to IV, and the footnote of Table 1 for the other notations.

Table 2. Number of catch of the Black Porgy by kind and position of bag off Natsushima, 1951

袋の位置 Position of the Bag	I			II			III			計 Total	
試験番号 Experiment	囊 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	囊 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	囊 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.
1	V	1	1	A	6	11	C. C.	2	3	9	15
2	C. T.	0	0	C. T.	4	8	V	6	17	10	25
3	A	1	1	V	2	2	C. T.	0	0	3	3
4	C. T.	1	1	C. T.	0	0	A	2	2	3	3
5	V	4	6	V	5	13	V	8	23	17	42
6	V. C.	1	1	A	8	12	V	8	10	17	23

See Fig. 4 for the bag-positions I to III, and the footnote of Table 1 for other notations.

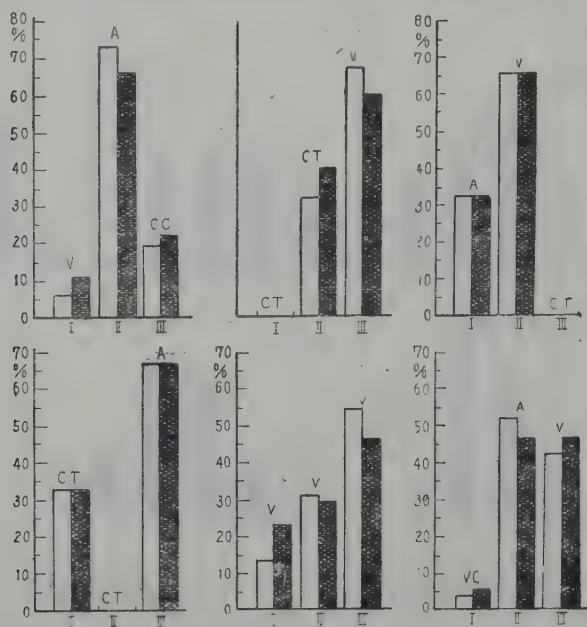


Fig. 7 Catching ratio of the Black Porgy by kind and position of bag off Natsushima, 1951

See Fig. 4 for the bag-positions I to III; and the footnote of Table 1 for the notations; and of Fig. 6 for the columns.

Table 3. Number of haul contained the Balck Porgy by kind and position of bag at two fishing grounds, 1952

a) Off Ottomo

囊の位置 Position of the bag	I		II		III		IV		V		計
試験番号 Experiment	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	Total
1	V	3	V. C.	13	—	—	V	18	V	2	36
2	C. C.	5	A	12	—	—	V. C.	11	C. C.	7	35
3	V. C.	15	V	26	—	—	A. B.	39	V	27	107
4	C. T.	2	V	9	—	—	C. T.	2	V	3	16
5	V	4	A	5	—	—	A	5	V	3	17
6	C. T.	6	V	24	V	21	C. T.	8	V	7	66
7	C. T.	2	V	3	V	3	C. T.	2	A	2	12
8	C. C.	2	A	3	V	3	C. T.	2	A	1	11
9	C. T.	6	A	21	V	17	C. T.	8	A	7	59

b) Off Natsushima

囊の位置 Position of the bag	I		II		III		IV		V		計
試験番号 Experiment	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	囊 Bag	入網回数 N. C.	Total
1	A	19	A	40	—	—	A	31	A	24	114
2	C. C.	0	A	4	—	—	C. C.	3	C. C.	2	9
3	C. C.	3	A	8	—	—	A	6	A. B.	7	24
4	A. C.	2	A	3	—	—	A. C.	3	A	2	10
5	V	2	A	9	—	—	A	8	A	3	22
6	V	2	A	5	—	—	A. B.	6	V	3	16
7	C. T.	8	A	26	—	—	C. T.	17	V	11	62
8	C. T.	0	A	13	—	—	C. T.	5	A	11	29
9	A	11	C. T.	4	—	—	C. T.	1	A	1	17
10	C. T.	3	A	5	A	6	C. T.	4	A	3	21
11	A	2	C. T.	1	C. T.	3	A	2	C. T.	0	8

See Fig. 5 for the bag-positions I to V, and the footnote of Table 1 for the other notations.

Table 4. Number of catch of the Balck Porgy by kind and position of bag at two fishing grounds, 1952

a) Off Ottomo

罾の位置 Position of the bag	I		II		III		IV		V		計
試験番号 Experiment	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	Total
1	V	6	V. C.	44	—	—	V	53	V	4	107
2	C. C.	9	A	101	—	—	V. C.	88	C. C.	23	221
3	V. C.	34	V	74	—	—	A. B.	128	V	69	305
4	C. T.	6	V	39	—	—	C. T.	8	V	10	63
5	V	5	A	10	—	—	A	17	V	3	35
6	C. T.	9	V	78	V	80	C. T.	18	V	18	203
7	C. T.	10	V	11	V	5	C. T.	9	A	3	38
8	C. G.	8	A	12	V	9	C. T.	4	A	4	37
9	C. T.	56	A	168	V	82	C. T.	31	A	25	362

b) Off Natsushima

罾の位置 Position of the bag	I		II		III		IV		V		計
試験番号 Experiment	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	罾 Bag	入網尾数 N. F.	Total
1	A	26	A	63	—	—	A	46	A	34	169
2	C. C.	0	A	6	—	—	C. C.	4	C. C.	7	17
3	C. C.	5	A	24	—	—	A	18	A. B.	26	73
4	A. C.	2	A	4	—	—	A. C.	5	A	3	14
5	V	2	A	11	—	—	A	14	A	5	32
6	V	2	A	8	—	—	A. B.	12	V	4	26
7	C. T.	9	A	61	—	—	C. T.	21	V	24	115
8	C. T.	0	A	23	—	—	C. T.	5	A	23	51
9	A	24	C. T.	7	—	—	C. T.	1	A	2	34
10	C. T.	5	A	20	A	29	C. T.	6	A	9	69
11	A	2	C. T.	1	C. T.	6	A	3	C. T.	0	12

See the footnote of Table 1 for the notations, and Fig. 5 for the bag positions I to V.

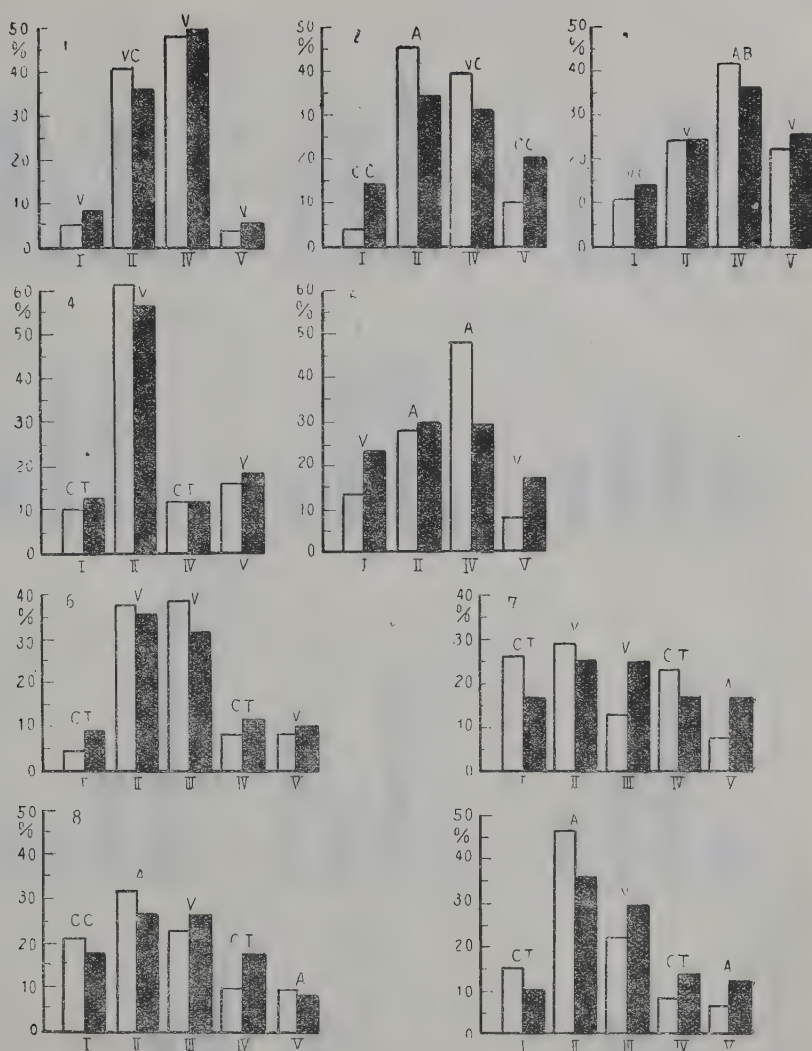


Fig. 8. Catching ratio of the Balck Porgy by kind and position of bag off Ottomo, 1952

See Fig. 5 for the bag-positions I to V; the footnotes of Table 1 for the notations; and of Fig. 6 for the columns.

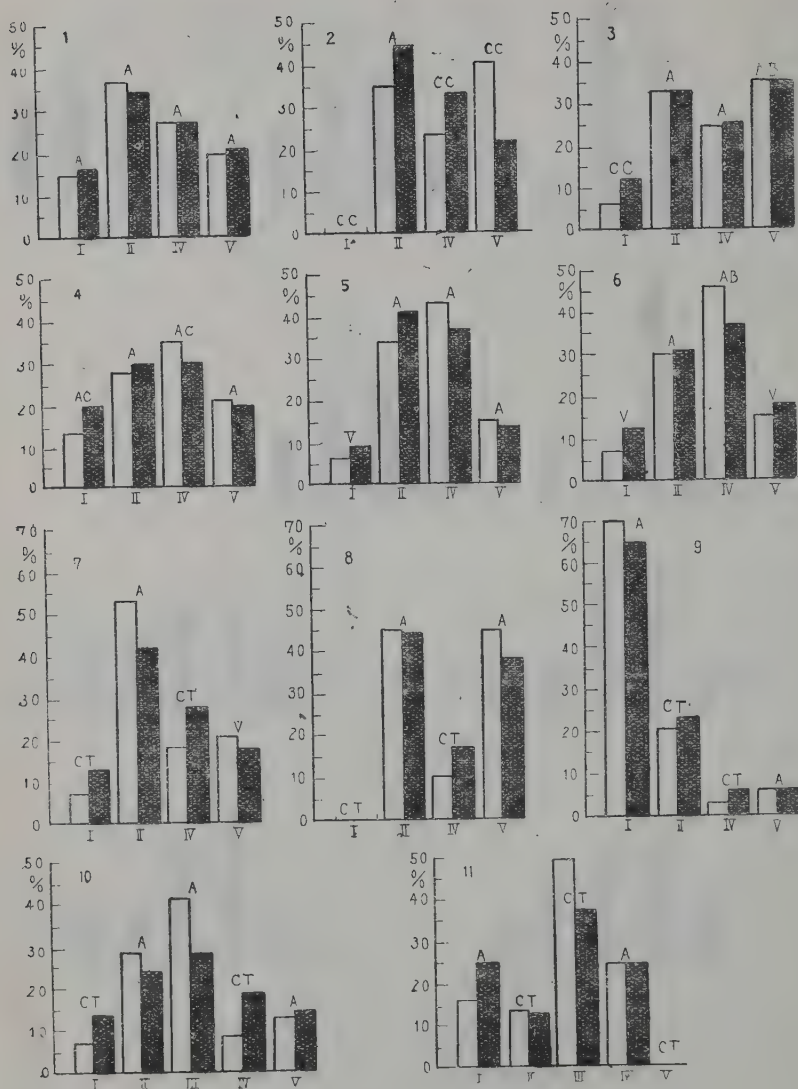


Fig. 9 Catching ratio of the Black Porgy by kind and position of bag off Natsushima, 1952

See Fig. 5 for the bag-positions I to V; the footnotes of Table 1 for the notations; and of Fig. 6 for the columns.

が判る。特に囊の種類に対する選択性は想像以上に強烈であるのに驚く。

1. 位置の選択性

昭和 26 年乙鱈漁場の場合 四個の囊を総て同一種類にした組合せ(第 6 図 7, 8, 9)について見ると、地側の囊(Ⅰ, Ⅳ)に少く沖側の囊(Ⅱ, Ⅲ)に多くはいる。またビニロン無染網と綿糸無染網との間には入網に難易の差が無いように見える(第 6 図 10)ので、第 6 図 7, 8, 9 及び 10 の場合を平均した値を夫々の位置が持つ漁獲強度の重みと見做すと(第 6 図, 11), それ等の値は

囊の位置	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
入網回数(%)	13	33	38	16
入網尾数(%)	10	38	40	12

即ち沖側(Ⅱ, Ⅲ)は地側の囊(Ⅰ, Ⅳ)よりも 3.5 倍も漁獲尾数が多いが、沖側同士或は地側同士では左右で見るべき違いが無い。

昭和 26 年夏島漁場の場合 三個の囊を全部同じものにしたのは唯一例(第 7 図, 5)であつたが、此の場合は向つて左の囊(Ⅰ)に最も少く、中央(Ⅱ)に稍々多く、右(Ⅲ)に最も多かつた。

昭和 27 年夏島漁場の場合 四個の囊を皆同じものにしたのは唯一例(真正面即ち Ⅲ の位置へは囊を付かなかつた)にすぎなかつた(第 9 図の 1)が、此の場合は標本数を相当多く得られたので、此の結果が一応此の様な型の桝網に対するクロダイの位置に対する選択性を表わしているものと見るとその割合は

囊の位置	Ⅰ	Ⅱ	Ⅳ	Ⅴ
入網回数(%)	17	35	27	21
入網尾数(%)	16	37	27	20

此の網と昭和 26 年乙鱈漁場の網とは型や大きさが違つている。従つて両者の間に起つた位置に対する選択性の違いが有意なものであるかどうかを χ^2 -test して第 5 表を得た。

結果によれば昭和 26 年乙鱈に建てた型の網よりも 27 年夏島に建てた型の網が地側の囊へ多くはいると云える。

Table 5. χ^2 test between catches of black porgy at Ottomo 1951 and Natsushima 1952.

Number of hauling contained the black porgy.

囊の位置 Position of the bag	入網回数 N_A	入網回数 N_B	χ^2
Ⅰ	19	14.8	1.19
Ⅱ	40	37.6	0.15
Ⅳ	31	43.3	3.50
Ⅴ	24	18.3	1.90
Total	114	114	6.74

$$N=3, \quad P < \begin{matrix} 0.1 \\ 0.05 \end{matrix}$$

N_A ; Natsushima in 1952.

N_B ; Ottomo in 1951

Number of the black porgy caught.

囊の位置 Position of the bag	入網尾数 N_A	入網尾数 N_B	χ^2
Ⅰ	26	16.9	4.90
Ⅱ	63	64.2	0.02
Ⅳ	46	67.6	6.92
Ⅴ	34	20.3	9.25
Total	169	169	21.09

$$N=3, \quad P < 0.001$$

N_A ; Natsushima in 1952

N_B ; Ottimo in 1951

2. 囊の種類に対する選択性

アミラン無染と同水色染の囊に飛び放れて好くはいり、特に水色染が好い。アミラン無染と同カツチ染の囊との間には優劣がないようである(第 9 図 4)。ビニロン無染と綿糸無染の囊が之に次ぐ。ビニロン或は綿糸カツチ染の囊では漁獲が落ち、綿糸コールタール染の囊には非常にはいりが悪い。

今、位置に対する選択性の強さを S 、囊の種類に対する選択性の強さを E とし、 S と E とは全く独立した値をとるものと仮定すると、ある位置に取付けられた或る囊の漁獲強度は $S \cdot E$ で表わされる。

クロダイの場合各囊への入網回数と入網尾数との比率は余り変りが無いので S の値を入網尾数の比率にとり、漁獲の多かった昭和 27 年の乙鰹及び夏島両漁場について、地側も沖側も左右では入網に差がないものとして夫々両者を平均して

囊の位置	I	II	IV	V
S (%)	18	32	32	18

とする

第 4 表の囊の位置 I 及び V の夫々の入網尾数を 32/18 倍して位置の影響を除き、同時に使用した異なる 2 個の囊網毎に夫々補正された入網尾数の集計を求めて両者の比を算出して此の値を両種の囊の間の E の比とした。

E の値をアミラン水色染 E_{AB} アミラン無染 E_A 、アミラン・カッチ染 E_{AC} 、ビニロン無染 E_V 、同カッチ染 E_{VC} 、綿糸無染 E_G 、同カッチ染 E_{GC} 、同コールタール染 E_{GT} 、とし、囊の各組合せ毎の E の比を計算して第 6 表を得た。

第 6 表から先づ使用回数・漁獲尾数の多かったもの同士間の E の比をとつて、その比が 2 個以上の値のときは之を平均し、その値を順次他に置き代えて相手の比を定め、その比の値が 2 個以上あるときはそれを平均してまた次を決定し、このようにして E_{GT} の値を 1 としたときの他の囊の E の値を求め第 10 図を得た。

図によればカッチ及びコールタール染には入りにくく、ビニロン無染の囊には綿糸コールタール染の 2 倍以上、アミラン無染乃至水色染には 3～4 倍多くはいる。

以上の様に、桟網にはいるクロダイは囊の種類を鋭敏に選択するが、それはおそらく囊を構成する網地の色彩に因るのではなく、囊の内部の明るさの違いに因るものと思われる。此の様に考えると、囊の入口は丁度罟網の壁に窓が開いている様なものであるから、罟網そのものの明るさと囊口の明るさとのコントラストが魚を囊網へ誘い込む為の主要な因をなすものと判断される。

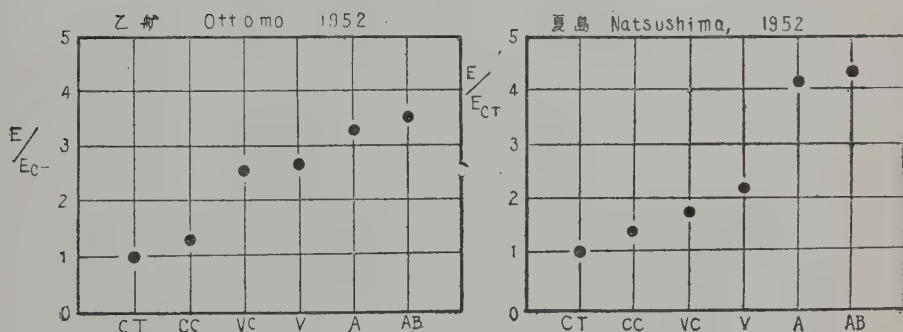
結 論

1. 桟網にはいるクロダイは囊の位置を相当選択し、沖側の囊に多くはいる地側の囊に少いが、それらの配分は罟網の内部の広さや罟網の形状によつて異ると見られる。

2. 囊を構成する網地、特に染料の色彩によつて入網は著しく異つて来る。アミラン水色染の囊に最も好くはいる、アミラン無染またはカッチ染にも好くはいる。ビニロンまたは綿糸無染の囊はアミランに劣り、之等をカッチ染にしたものは更に悪いようである。綿糸コールタール染の囊には非常にはいるにくい。ビニロン無染の囊は目合が他の囊より小さかつたことに注意する必要があるように思われる。

Table 6. Value of E , selective strength of bags in various combinaiotn.

乙 種 (27 年) Otomo, 1952	夏 島 (27 年) Natsushima, 1952
$E_{CT}:E_A=1:1.5$	$E_{CT}:E_A=1:4.5$
$E_{CT}:E_V=1:2.7$	$E_{CT}:E_V=1:2.3$
$E_V:E_A=1:1.5$	$E_V:E_A=1:1.7$
$E_V:E_{AB}=1:1.3$	$E_V:E_{AB}=1:2.2$
$E_{VC}:E_{AB}=1:2.1$	$E_{VC}:E_{AB}=1:2.1$
$E_{VC}:E_V=1:1.1$	$E_{VC}:E_V=1:10.5$
$E_{CC}:E_{VC}=1:3.1$	$E_{VC}:E_A=1:1.2$
$E_{VC}:E_A=1:1.2$	$E_{CC}:E_A=1:1.8$
$E_{CC}:E_A=1:1.8$	$E_{CC}:E_{VC}=1:3.1$

Fig. 10 Value of E

桁網にはいる魚は囊の位置・囊の種類を
どのように選択するか——Ⅱ.

スバキ, ブリ, イシダイ 其の他

宮 本 秀 明・塩 田 衛 二
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第十九卷 第十号 別刷
昭和二十九年二月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 10, February. 1954

桁網にはいる魚は囊の位置・囊の種類を

どのように選択するか—Ⅱ.

スバキ、ブリ、イシダイ其の他

宮 本 秀 明・塩 田 衛 二

(東海区水産研究所)

How Do Fish Select Positions and kinds of the Bags

When Entering into "Masu-Ami"?—Ⅱ.

Field Tests with the Sea Bass, *Lateolabrax japonicus*

and Several Other Species

Hideaki MIYAMOTO and Eiji SHIOTA

In the previous paper (the Bulletin Vol. 19, No. 4) the senior author dealt with selective action of the black porgy, *Sparus swinhonis*, for the position and kind of the bags of a set-net in which the fish had entered. The study has been continued using the common sea bass, *Lateolabrax japonicus*, and several other species as test fish. The fishing grounds, nets and the methods for study were identical with those reported previously.

Test with the Common Sea Bass, *Lateolabrax japonicus*: Presented in Tables 1 to 4 are the number of catch and frequency with which the fish were caught in each of different bags. Percentage of a bag-catch against the total is illustrated in Figs. 1 to 4. When all the bags was made of the same kind of thread material and dressed in the same dye, the catching ratio of every bag nearly constant in accordance with its position in the net. The fact proved in agreement with the case of the black porgy.

The catching ratio by bag-position is as follows:

i) The net off Ottomo, 1951

Position of Bag	1	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
Catching Ratio (%)	7	31	49	13

ii) The net off Natsushima, 1952

Position of Bag	I	Ⅱ	Ⅳ	V
Catching Ratio (%)	13	39	27	21

Judging from the above figures the fish apparently prefer the bags placed seaward to the coastward bags. Suppose there is no significant difference between two opposite bags on the right and left for the selective action. Then the catching ratio between a pair of bags placed either landward (I and V) or seaward (Ⅱ and Ⅳ) for test-ii may be averaged and fishing effectiveness of the bag-position deduced as below.

Position of Bag	I	II	IV	V
Catching Ratio (S%)	17	33	33	17
Effectiveness of				
Bag-Position (S)	1	1.9	1.9	1

Difference in selectivity for the bag-position will be eliminated by multiplying the number of catch in bag I and bag V by 1.9, using data obtained from the tests at both fishing grounds in 1952 (Tables 3 and 4). Now influence on fishing effectiveness of bags from other factors such as thread materials or dye-dressing can be considered on a comparable basis. The catching ratio between a pair of bags may be expressed as in Table 5 when each of bags is either made of different threads or dressed in different ways. Plotted on Fig. 5 are the catching ratio of various kinds of bags when the catch of a tarred cotton-bag is taken as 1.

The information obtained from the tests indicates that the sea bass appears to select fairly well both the position and the kind of bag when they enter into a set-net.

Tests with Other Species: The yellowtail, *Seriola quinqueradiata*, is likely to choose sensibly the position as well as the kind of bag. The bag which held sufficient amounts of light had a greater number of the catch. However, the selective action was not determined with this species because of scarce catch of the fish (Table 6).

The butterfish, *Psenopsis anomala*, would choose the bag-position but not so distinctly as the kind of bag. Non-dyed bags made of nylon or vinylon had more catch than the tarred cotton-bag (Table 7).

As is shown in Table 8 and Fig. 6, the selective action of the gizzard shad, *Ciupanodon punctatus*, for the bag-position was so strong that the bags set seaward (II and IV) had 2.5 times as many as catch of the coastward bags (I and V). On the other hand, the kind of bag made little difference with the fish as the catching ratio between the tarred bag and the non-dyed nylon bag was about 1:1.4.

The surf perch, *Ditrema temminckii*, do not seem to choose the bag-position and the kind of bag so well as the other species tested (Table 9 and Fig. 7). In addition to these, there were some more species to which the test on the bag-selective action was applied. They are the horse mackerel, *Trachurus japonicus*; parrot bass, *Oplegnathus fasciatus*; yellow spotted grunt, *Plectorhinchus cinctus*; and the rock trout, *Hexagrammos otakii*. Although the results have not been conclusive because of few date being available, a majority of them seemed to prefer the seaward bag to the coastward. The parrot bass was found to enter the tarred cotton-bag as well.

試験漁場、試験期間、試験漁具及び試験方法とその取纏めは前報クロダイの場合りと全く同じである。本稿に対し貴重な御忠言を賜った東京水産大学田内森三郎教授、試験に便宜を与えられた水産研究会々長村山敏三、同会大倉史郎及び校閲の労をとられた漁具漁法部長高山重嶺の諸氏にこゝに衷心感謝の意を表する。

ス ス キ

各囊にはいつたスマキをセイゴ、フッコ及びスマキに分け、総入網回数と総入網尾数を集計して第 1~4 表を得た。之等の数値を % で表わしたものを第 1~4 図に示す。漁獲はセイゴが断然多く、スマキは極めて少なかった。

第1表 セイゴ・フッコ・スマキの位置別囊別漁獲, 昭和26年乙鱸漁場

Table 1. Number of catch of the sea bass *Lateolabrax* by kind and position of bag. off Ottomo, 1951

試験番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			計 Total	
		囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	入網回数 N.C	入尾数 N.F
1	5.17 ~ 6.16	V.C	0	0	A	15	41	A	7	12	C.C	0	0	22	53
			(0)	(0)		(68.2)	(77.4)		(31.8)	(22.6)		(0)	(0)		
2	6.18 ~ 6.26	A	5	7	C.C	4	4	V	1	1	V.C	0	0	10	12
			(50.0)	(58.4)		(40.0)	(33.3)		(10.0)	(8.3)		(0)	(0)		
3	6.28 ~ 6.30	C.T	0	0	V.C	0	0	C.C	0	0	A	1	1	1	1
			(0)	(0)		(0)	(0)		(0)	(0)		(100)	(100)		
4	7.3 ~ 7.18	V	0	0	V	3	4	C.T	1	2	A	4	4	8	10
			(0)	(0)		(37.5)	(40.0)		(12.5)	(20.0)		(50.0)	(40.0)		
5	7.21 ~ 8.2	A	3	5	C.T	1	2	C.C	3	5	C.T	1	2	8	14
			(37.5)	(35.7)		(12.5)	(14.3)		(37.5)	(35.7)		(12.5)	(14.3)		
6	8.4 ~ 8.31	C.T	0	0	C.T	0	0	C.T	2	2	A	5	7	7	9
			(0)	(0)		(0)	(0)		(28.6)	(22.2)		(71.4)	(77.8)		
7	9.9 ~ 9.27	V	0	0	V	0	0	V	1	1	V	0	0	1	1
			(0)	(0)		(0)	(0)		100.0	100.0		(0)	(0)		
8	10.7 ~ 10.16	C	0	0	C	1	1	C	2	2	C	2	2	5	5
			(0)	(0)		(20.0)	(20.0)		(40.0)	(40.0)		(40.0)	(40.0)		
9	10.18 ~ 11.9	A	0	0	A	1	1	A	1	5	A	0	0	2	6
			(0)	(0)		(50.0)	(16.7)		(50.0)	(83.3)		(0)	(0)		
10	11.13 ~ 12.27	C	4	10	C	12	44	V	15	65	V	4	17	35	136
			(11.4)	(7.3)		(34.3)	(32.4)		(42.9)	(47.8)		(11.4)	(12.5)		
7+8+ 9+10	9.9 ~ 12.27		4	10		14	46		18	72		6	19	42	147
			(9.5)	(6.8)		(33.4)	(31.3)		(43.0)	(49.0)		(14.1)	(12.9)		

註: I, II, III, IV は囊の位置を示す (第I報参照), 囊の欄は囊網の種類を示す。即ちAはアミラン無染, Vはビニロン無染, V.Cはビニロンカッチ染, Cは綿糸無染, C.Cは綿糸カッチ染, C.Tは綿糸コールタール染を示す。括弧の中の数字は % を表わす。

Note: The following symbols and abbreviations are used throughout Tables and Figures of this report.

Roman numerals representing the position of bag as illustrated previously (Vol. 19, No.4).

Abbreviations: NC=frequency of catch; NF=number of fish.

A=amylan without dyeing; AB=amylan dyed in blue; AC=amylan dyed in cutch;

V=vinylon without dyeing; VC=vinylon dyed in cutch; C=plain cotton; CC=cotton dyed in cutch; CT=tarred cotton.

Figures with parentheses show percentage.

第2表 セイゴ・フッコ・スマキの位置別囊の種類別漁獲, 昭和26年夏島漁場

Table 2. Number of catch of the sea bass *Lateolabrax* by kind and position of bag. off Natsushima, 1951

試験番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			計 Total	
		囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	囊 Bag	入網回数 N.C	入尾数 N.F	入網回数 N.C	入尾数 N.F
1	6.9 ~ 6.19	V	2	3	A	5	11	C.C	2	3	9	17
			(22.2)	(17.6)		(55.6)	(64.8)		(22.2)	(17.6)		
2	7.3 ~ 7.18	C.T	0	0	C.T	1	2	V	5	9	6	11
			(0)	(0)		(16.7)	(18.2)		(83.3)	(81.8)		
3	7.21 ~ 8.2	A	1	1	V	3	3	C.T	0	0	4	4
			(25.0)	(25.0)		(75.0)	(75.0)		(0)	(0)		

4	8.6 ~ 8.31	C. T	0 (0)	0 (0)	C. T	4 (40.0)	7 (46.6)	A	6 (60.0)	8 (53.4)	10	15
5	9.2 ~ 10.7	V	3 (50.0)	5 (55.6)	V	1 (16.7)	2 (22.2)	V	2 (33.3)	2 (22.2)	6	9
6	10.18 ~ 11.25	V. C	0 (0)	0 (0)	A	12 (52.1)	23 (56.1)	V	11 (47.9)	18 (43.9)	23	41

註: I, II, III は囊の位置を示す (第 I 報参照), その他は第 1 表の註に同じ。

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

表及び図から, クロダイの場合と同様に

- 1) 全部の囊を同じ種類にすると漁獲は沖側の囊に多い。
- 2) 異つた囊を組合せると囊の種類によって入網に大きい差がある。

ことが判る。殊に囊に対する選択性は非常に強い。

A. 位置に対する選択性

昭和 26 年乙鱈漁場の場合, 四個の囊を全部同じものにした試験期間中の漁獲が少なかつたので判然としないが, 全部を同じ囊にした場合でも囊の材料別に依つて位置の漁獲強度は違つて来るようであるが, 仮りにそれらを合計して見ると

囊の位置	I	II	III	IV
入網回数 (%)	10	33	43	14
入網尾数 (%)	7	31	49	13

となる。

昭和 26 年夏島漁場の場合, 三個の囊を同じものにした場合の漁獲が非常に少いので, 表だけの結果からは何とも云えないようである。

昭和 27 年夏島漁場の場合, 四個の囊を全部アミラン無染にした場合に得られた試料が非常に多く, それらを集計すると

囊の位置	I	II	IV	V
入網回数 (%)	17	32	30	21
入網尾数 (%)	13	39	27	21

となり, 位置の選択性の強さはクロダイの場合と殆んど差異が見られない。

B. 囊の種類に対する選択性

昭和 27 年夏島漁場での試験結果につき, 入網尾数を標準にとり, 地側も沖側も左右では位置的優劣がないものとして夫々兩者を平均して, 之が 27 年の夏島及び乙鱈両漁場の網の夫々の囊の位置が占める漁獲強度 S を表わすものとすれば

囊の位置	I	II	IV	V
S (%)	17	33	33	17

第 3 及び 4 表の囊の位置 I 及び V の入網尾数を夫々 33/17 倍して位置の影響を除く。次に表中の種類の異つた任意の 1 組の囊を選び, その組合せの全部につき夫々漁獲尾数の総計を出してその比を求め, 之を両囊の間の漁獲強度の比 E の値とした。第 5 表にその結果を示す。

第 5 表からコールタール染の囊の E の値を 1 とした場合の他の囊の E の値を順次に決め, 同じ種類の囊で異つた幾つかの値が出る場合はそれらを平均して行き, 全部の囊の E/E_{CT} を算出して第 5 図を得た。但し E_{CT} は綿糸コールタール染の囊の漁獲を示す。

2. ブリの幼魚

ワカシ, イナダ及びワラサの位置別, 囊の種類別入網回数及び入網尾数を第 6 表に示す。

第3表 セイゴ・フコ・スマキの位置別獲の種類別漁獲, 昭和27年乙種漁場
 Table 3. Number of catch of the sea bass *Lateolabrax* by kind and position of bag, off Ottomo, 1952

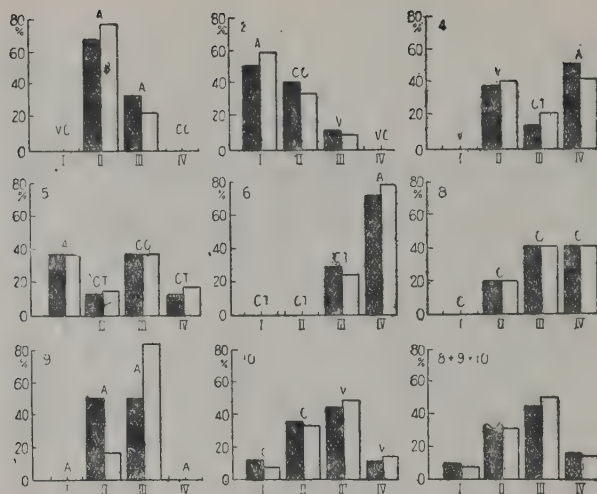
Table 3. Number of catch of the sea bass		I		II		III		IV		V		計		Total 入 網 尾 数 N. F.				
試驗 番号 No.	試驗期間 Period	獲 Bag	入網 回數 N. C.	入網 尾數 N. F.	獲 Bag	入網 回數 N. C.	入網 尾數 N. F.	獲 Bag	入網 回數 N. C.	入網 尾數 N. F.	獲 Bag	入網 回數 N. C.	入網 尾數 N. F.					
1	3.23~4.23	V	4 (10.2)	26 (18.8)	V. C	16 (41.0)	39 (28.2)	欠	—	—	V	13 (33.3)	45 (32.6)	V	6 (15.5)	28 (20.4)	39	138
2	4.30~5.7	C. C	0 (0)	0 (0)	A	3 (50.0)	6 (60.0)	"	—	—	V. C	1 (16.7)	2 (20.0)	C. C	2 (33.3)	2 (20.0)	6	10
3	5.8~6.23	V. C	1 (7.7)	3 (13.0)	V	4 (30.8)	6 (26.1)	"	—	—	A. B	7 (53.8)	11 (47.9)	V	1 (7.7)	3 (13.0)	13	23
4	10.5~10.12	C. T	0 (0)	0 (0)	V	1 (20.0)	2 (14.3)	"	—	—	C. T	2 (40.0)	10 (71.4)	V	2 (40.0)	2 (14.3)	5	14
5	11.8~11.11	V	1 (16.7)	1 (7.2)	A	1 (16.7)	2 (14.3)	"	—	—	A	3 (50.0)	6 (42.8)	V	1 (16.6)	5 (35.7)	6	14
6	9.7~9.8	C. T	0 (0)	0 (0)	V	1 (11.2)	5 (16.2)	V	3 (33.3)	10 (32.2)	C. T	2 (22.2)	5 (16.2)	V. C	3 (33.3)	11 (35.4)	9	31
7	9.9~9.24	C. T	1 (16.7)	1 (6.7)	V	1 (16.7)	4 (26.7)	V	4 (66.6)	10 (66.6)	C. T	0 (0)	0 (0)	V	0 (0)	0 (0)	6	15
8	10.24~11.4	C. T	0 (0)	0 (0)	A	0 (0)	0 (0)	V	0 (0)	0 (0)	C. T	1 (33.3)	1 (20.0)	A	2 (66.7)	4 (80.0)	3	5

註: I, II, III, IV 及び V は獲の位置を示す (第1報参照), 獲の欄中 A, B はアミラン水色染を示す。その他は第1表の註に同じ。
 See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

第4表 セイゴ・フコ・スキの位置別獲の種類別漁獲，昭和27年夏馬漁場
 Table 4. Number of catch of the sea bass *Lateolabrax* by kind and position of bag, off Matsushima, 1952

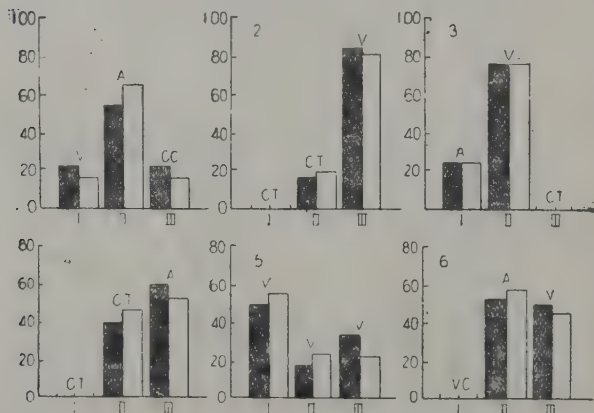
試験 番号 No.	試験期間 Period	I				II				III				IV				計 Total	
		獲		入網		獲		入網		獲		入網		獲		入網		入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.
		Bag	N. C.	回 N. C.	尾数 N. F.	Bag	N. C.	回 N. C.	尾数 N. F.	Bag	N. C.	回 N. C.	尾数 N. F.	Bag	N. C.	回 N. C.	尾数 N. F.		
1	3.9 ~ 4.6	A	11	22	32	116	欠	—	—	—	A	21	61	13	32	77	231		
2	4.10 ~ 4.23	C. C	3	11	12	219	"	—	—	—	C. C	8	36	(16.9)	(13.9)	30	291		
3	4.30 ~ 5.7	C. C	4	8	10	34	"	—	—	—	A	7	36	(23.3)	(8.6)	29	123		
4	5.8 ~ 5.25	A	8	19	11	25	"	—	—	—	A	14	22	(27.6)	(36.6)	43	105		
5	5.29 ~ 5.31	V. C	1	1	2	8	"	—	—	—	A	2	4	(23.3)	(37.1)	8	19		
6	6.1 ~ 6.4	A. C	3	4	3	3	"	—	—	—	A. C	3	3	(37.5)	(31.5)	12	15		
7	6.5 ~ 6.15	V	3	3	5	6	"	—	—	—	A	5	8	(25.0)	(33.3)	19	24		
8	6.17 ~ 7.13	A	11	15	13	20	"	—	—	—	A	16	27	(31.5)	(29.2)	53	76		
9	7.14 ~ 9.19	V	6	14	4	5	"	—	—	—	A. B	10	26	(24.5)	(18.4)	22	48		
10	7.20 ~ 7.27	C. T	1	1	15	41	"	—	—	—	C. T	6	10	(9.1)	(6.3)	31	82		
11	7.28 ~ 8.6	C. T	5	314	16	95	"	—	—	—	C. T	3	3	(29.0)	(36.6)	29	427		
12	8.12 ~ 8.31	C. T	8	33	21	55	"	—	—	—	C. T	5	29	(17.3)	(3.5)	37	121		
13	10.10 ~ 10.20	C. T	2	2	6	12	"	—	—	—	C. T	0	0	(8.1)	(3.3)	9	24		
14	10.22 ~ 11.2	A	3	10	1	1	"	—	—	—	C. T	1	2	(11.1)	(41.7)	6	15		
15	9.19 ~ 9.29	C. T	1	3	4	11	A	2	3	3	C. T	2	2	(16.9)	(13.3)	11	21		
16	11.3 ~ 11.11	A	3	7	8	47	C. T	(18.0)	(14.3)	(14.3)	A	12	39	(18.0)	(9.5)	33	134		
								(24.2)	(29.1)	(29.1)				(6.1)	(1.5)				
1+4+8		A	30	56	56	161	欠	—	—	—	A	51	110	36	85	173	412		
10+12		C. T	9	34	36	96	"	—	—	—	C. T	11	39	(20.9)	(20.6)	63	203		
11+13		C. T	7	316	22	107	"	—	—	—	C. T	3	3	(17.7)	(16.8)	33	451		
														6	25				
														(15.8)	(5.6)				

註：獲の欄中 A. C はアマミラン・カッチ染，その他は第1及び第3表の註に同じ。
 See footnote of Table 1 and for symbols and abbreviations.

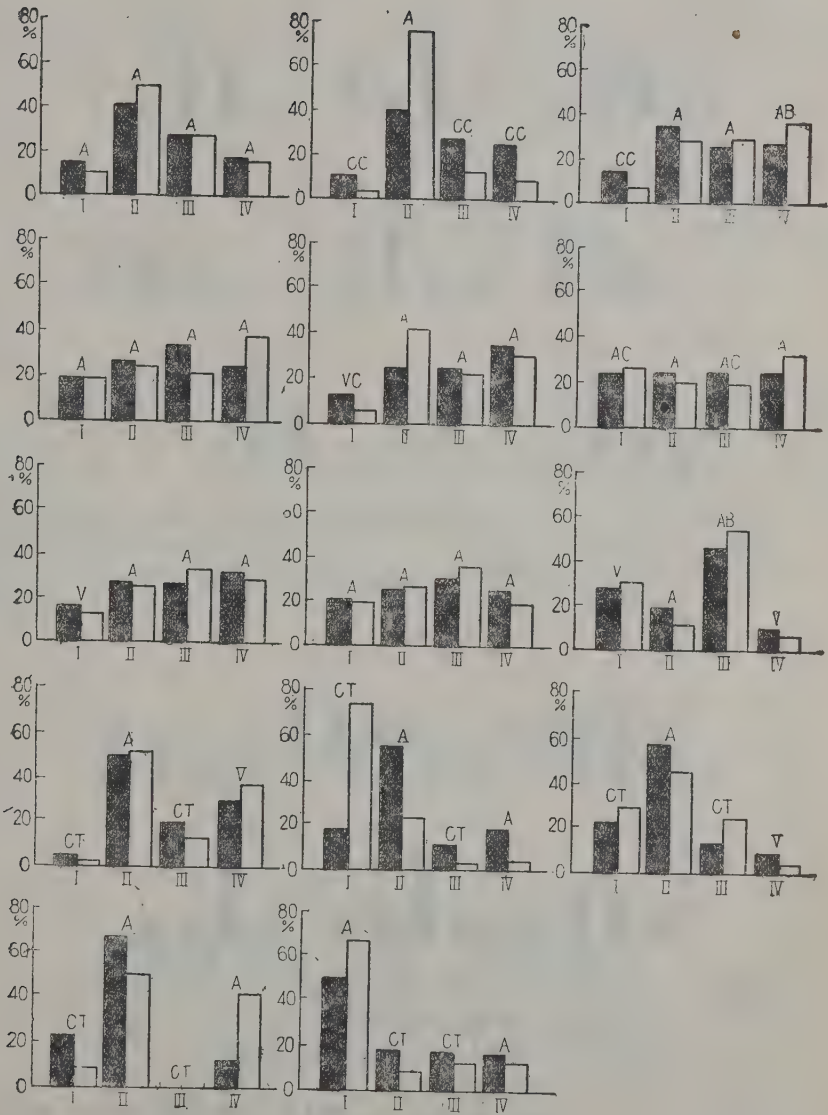


第 1 図 フッコ・セイゴ・スマキの囊の位置別種類別漁獲百分比 (昭和 26 年乙鱸)
 白柱: 入網尾数, 黒柱: 入網回数

Fig. 1 Catching ratio of the sea bass *Lateolabrax* by kind and position of bag off Ottomo, 1951
 Black column: % of haul contained the fish on the basis of the total number of haul.
 Open column: % of catch of the fish on the basis of total catch.
 The same expressions are used in Figs. 2, 3, 4, 6 and 7.
 See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.



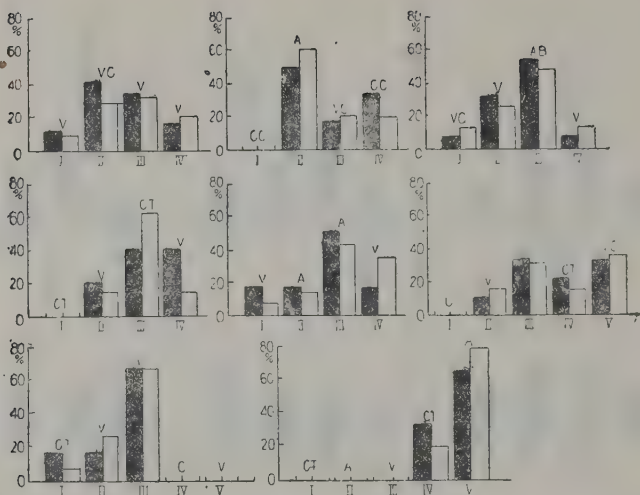
第 2 図 フッコ・セイゴ・スマキの囊の位置別, 種類別漁獲百分比 (昭和 26 年夏島)
 Fig. 2 Catching ratio of the sea bass, *Lateolabrax* by kind and position of bag off Natsushima, 1951



第4図の1 フッコ・セイゴ・スマキの籠の位置別種類別漁獲百分比 (昭和27年夏島)

Fig. 4 Catching ratio of the sea bass, *Lateolabrax*, by kind and position of bag off Natsushima, 1952

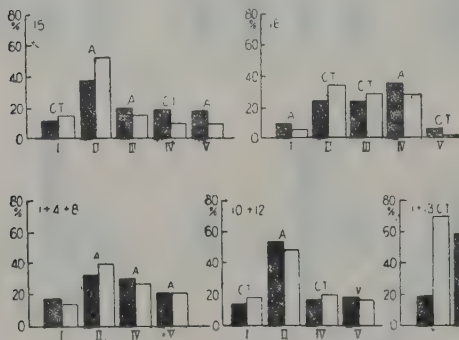
See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.



第3図 フッコ・セイゴ・スマキの囊の位置別種類別漁獲百分比(昭和27年乙鱈)

Fig. 3 Catching ratio of the sea bass, *Lateolabrax* by kind and position of bag off Ottomo, 1952

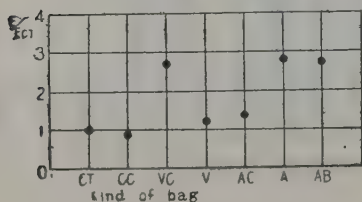
See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.



第4図の2 フッコ・セイゴ・スマキの囊の位置別種類別漁獲百分比(昭和27年夏島)

Fig. 4 Catching ratio of the sea bass *Lateolabrax* by kind and position of bag off Natsushima, 1952

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.



第5図 各囊の選択性の強さEの比

Fig. 5. Selectivity for kind (E) of various bags based on the tarred bag (Ecr).

第5表 囊の各組合せにおけるEの比

Table 5. Selectivity between a pair of various bags.

乙 鰯 off Ottomo	夏 島 off Natsushima
CT : A = 1 : 8	CT : V = 1 : 1.3
CT : VC = 1 : 9	CT : A = 1 : 1.8
CT : V = 1 : 1.0	CC : A = 1 : 5.2
V : A = 1 : 1.5	CC : AB = 1 : 5.6
VC : V = 1 : 1.1	VG : A = 1 : 4
CC : VC = 1 : 1	AG : A = 1 : 1.2
CC : A = 1 : 3	V : A = 1 : 1.2
VC : A = 1 : 3	V : AB = 1 : 1.5
V : AB = 1 : 1.8	A : AB = 1 : 2.8
VC : AB = 1 : 1.8	

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

この魚はあまり獲れなかつたので、十分なことが判らないが位置の選択性があるて沖側に多くはいるらしいこと、囊の種類を相当鋭敏に選択しコールタール染には入りにくく、アミラン無染によくはいることが表から窺知出来る。

3. イボダイ

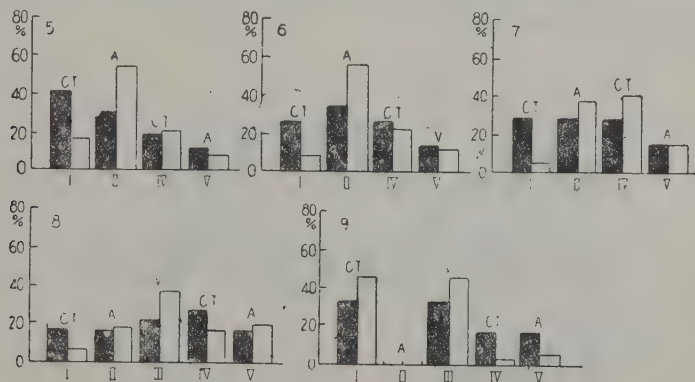
イボダイの場合を第7表に示す。入網回数や漁獲尾数が少ないので位置の選択性ははっきりしないが、囊の種類は強く選択するようで、コールタール染には少くアミランやビニロンの囊に多い。

4. コノシロ

コハダ・コノシロの場合を第8表に、そのうちで漁獲が割合多かつた場合の位置別漁獲百分比を第6図に示す。表及び図によれば位置も囊の種類も選択するように見える。今仮りに沖側も地側も左右では位置に優劣が無いものと仮定すると、位置Ⅱ

とⅣでは綿糸コールタール染とアミラン無染囊の組合せが殆んどであるので、両者を比較することによって囊の種類に対する選択性の違いが求められる。

即ち C_{CT} , N_{CT} を綿糸コールタール染囊の漁獲回数並びに漁獲尾数 C_A , N_A をアミラン無染のそれらとし、両者が組合された全試験につき $\Sigma C_{CT} : \Sigma C_A$ 及び $\Sigma N_{CT} : \Sigma N_A$ を求めると



第6図 コノシロの位置別、囊別漁獲百分比

Fig. 6 Catching ratio of the gizzard shad, *Dorosoma thrissa* by kind and position of bag.

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

$$\Sigma C_{CT} : \Sigma C_A = 20 : 22 = 1 : 1.1$$

$$\Sigma N_{CT} : \Sigma N_A = 238 : 329 = 1 : 1.4$$

位置ⅠとⅤとの間でもアミラン無染と綿糸コールタール染の囊の組合せが多く、唯一回ビニロン無染とコールタール染の組合せがあるので、アミラン無染とビニロン無染には差がないものとして同じに取扱い、よと同様に $\Sigma C_{CT} : \Sigma C_{A-V}$ 及び $\Sigma N_{CT} : \Sigma N_{A-V}$ を求めると

$$\Sigma C_{ST} : \Sigma C_{A.V} = 22 : 11 = 1 : 0.5$$

$$\Sigma N_{ST} : \Sigma N_{A.V} = 98 : 130 = 1 : 1.3$$

但し、 $C_{A.V}$ 及び $N_{A.V}$ は夫々アミランまたはビニロン無染囊の漁獲回数及び漁獲尾数を示す。即ち漁獲回数では一致しないが、漁獲尾数では両者が好く一致した。

沖側と地側の囊の間の漁獲の違いは

$$V : II = \Sigma N_{A.V} : \Sigma N_A = 130 : 329 = 1 : 2.5$$

$$I : IV = \Sigma N_{ST} : \Sigma N_{ST} = 98 : 238 = 1 : 2.4$$

即ち沖側の囊へは非常に多くはいり位置の選択性が強いが、囊の種類に対する選択性はスマキやクロダイに較べて遙かに弱いようである。

5. ウミタナゴ

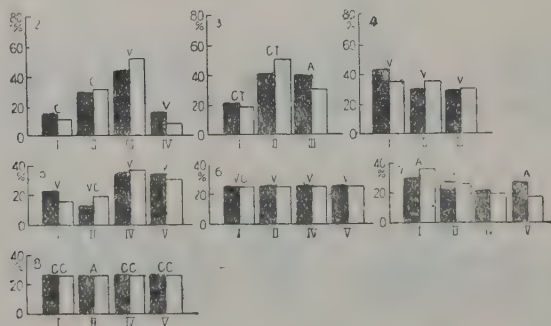
タナゴの場合を第9表及び第7図に示す。この魚は位置を選択することも囊を選択することも余り無いようである。

6. アヂ

アヂの場合を第10表に示す。余り獲れなかつたので位置の選択性については判らないが、囊の選択性については、27年の結果では、コールタール染に多くアミランに少なく、今迄の魚と違った結果になった。

7. 其の他

シマダイ・イシダイ・コシヨウダイ及びアイナメについても同様の集計をして見たが、試料が少いので判断出来なかつた。但し之等の魚は何れも位置では沖側の囊に多くはいるらしいこと、シマダイはコールタール染の囊にもよくはいることが窺えた。



第7図 ウミタナゴの位置別、囊の種類別漁獲百分比

Fig. 7 Catching ratio of the surf perch, *Ditrema temminckii* by kind and position of bag.

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

8. 結 論

- 1) スマキ (主としてその幼魚) は位置を好く選択し、沖側の囊へは地側の囊よりも 2~4 倍多くはいる。囊の種類も選択し明るい囊に好くはいる。

- 2) ブリ（幼魚）も沖側の囊に多くはいり、コールター染の囊には入りにくく無染の明るい囊によくはいる。
- 3) イボダイの位置の選択性ははっきりしないが、囊は選択し明るいものによくはいる。
- 4) コノシロは沖側の囊によくはいる。囊も選択しコールター染よりも無染の囊に多い。
- 5) タナゴは位置も囊の種類も余り選択しないように見える。
- 6) アヂについては得られた資料だけでは位置の選択性も囊の選択性もはっきりしない。

引用文献

- 1) 宮本秀明：日本水産学会誌，19（4）243～257，（1953）。

第 6 表 ワカシ・イナダ・ワラサの位置別、獲別漁獲

Table 6. Number of catch of the yellow-tail, *Seriola* by kind and position of bag.

番号 No.	I				II				III				IV				V				Total		備考 Remark
	獲 Bag	入網		獲 Bag	入網		獲 Bag	入網		獲 Bag	入網		獲 Bag	入網		獲 Bag	入網		獲 Bag	入網			
		回数 N.C.	尾数 N.F.		回数 N.C.	尾数 N.F.		回数 N.C.	尾数 N.F.		回数 N.C.	尾数 N.F.		回数 N.C.	尾数 N.F.		回数 N.C.	尾数 N.F.		回数 N.C.	尾数 N.F.	回数 N.C.	
1	CT	0	0	VC	0	0	CG	1	2	A	0	0	—	—	—	—	—	—	—	1	2	off Otomo, 1951	
2	A	0	0	CT	1	1	CG	1	2	CT	0	0	—	—	—	—	—	—	—	2	3		
3	CT	0	0	CT	0	0	CT	1	4	A	4	21	0	—	—	—	—	—	—	5	25		
4	V	0	0	V	1	12	V	0	0	V	0	0	—	—	—	—	—	—	—	1	12		
5	CT	0	0	CT	0	0	A	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	off Natsushima, 1951	
6	V	0	0	V	1	4	V	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4		
7	CT	0	0	V	1	2	V	1	5	CT	0	0	—	—	—	—	—	—	—	2	7	off Otomo & Natsushima, 1952	
8	A	0	0	A	0	0	—	—	—	A	1	25	A	0	0	—	—	—	—	1	25		
9	CT	1	1	A	4	17	—	—	—	CT	0	0	—	—	—	—	—	—	0	5	13		
10	CT	0	0	A	1	5	—	—	—	CT	0	0	—	—	—	—	—	—	1	5	2		
11	CT	0	0	A	1	1	A	0	0	CT	1	1	A	0	0	—	—	—	—	0	2		

第 7 表 イボダイの位置別、獲別漁獲

Table 7. Number of catch of the buttefish, *Psenopsis anomala* by kind and position of bag.

番号 No.	I				II				III				IV				V				Total		備考 Remark
	獲 Bag		入網 回数 N.C.		入網 尾数 N.F.		獲 Bag		入網 回数 N.C.		入網 尾数 N.F.		獲 Bag		入網 回数 N.C.		入網 尾数 N.F.		獲 Bag		入網 回数 N.C.		
	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	入網 回数 N.C.	入網 尾数 N.F.	
1	CT	1	2	CT	0	0	CT	0	0	1	2	A	4	19	—	—	—	—	6	23			
2	CT	0	0	CT	0	0	A	2	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	2	2			
3	CT	0	0	V	1	5	V	2	15	CT	0	0	0	0	0	0	0	0	3	20			
4	CT	1	6	V	1	10	V	4	42	CT	1	14	CT	1	1	1	5	8	77				
5	CT	1	2	A	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	1	2				

第 8 表 コハダ・コノシロの位置別、囊の種類別漁獲
Table 8. Number of catch of the gizzard shad by kind and position of bag.

番号 No.	I			II			III			IV			V			計 Total			備考 Remark
	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.		
1	CT	0	0	CT	1	1	CT	1	1	A	0	0	—	—	—	2	2	1951	
2	V	1	1	V	1	1	V	0	0	—	—	—	—	—	—	2	2		
3	A	0	0	A	0	0	—	—	—	A	1	1	—	0	0	1	1	1952	
4	CT	0	0	A	1	10	—	—	—	CT	0	0	—	0	0	1	10		
5	CT	7	20	A	5	66	—	—	—	CT	3	25	—	2	10	17	121		
6	CT	8	20	A	11	143	—	—	—	CT	8	55	—	(11.7)	(8.3)	31	249		
7	CT	2	7	A	2	50	—	—	—	CT	2	55	—	(12.9)	(12.4)	7	132		
8	CT	3	21	A	3	60	—	—	—	CJ	2	55	—	(14.2)	(15.2)	18	322		
9	CT	2	30	A	0	0	A	4	121	CT	5	54	—	(16.7)	(20.5)	6	65		
10	A	0	0	CT	1	47	CT	2	30	CT	1	2	—	(16.7)	(4.6)	1	47		

第 9 表 タナゴの位置別、囊の種類別漁獲
Table 9. Number of catch of the surf perch *Ditrema temminckii* by kind and position of bag.

番号 No.	I			II			III			IV			V			計 Total			備考 Remark
	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	囊 Bag	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.	入網 回数 N. C.	入網 尾数 N. F.		
1	VC	9	0	A	0	0	A	1	1	1	QC	1	1	—	—	2	2	off Ottomo, 1951	
2	C	3	7	C	6	20	V	9	34	V	3	5	—	—	—	21	66		
3	CT	1	3	CT	2	8	A	2	5	—	—	—	—	—	—	5	16	off Natsushima 1951	
4	V	3	6	V	2	6	V	2	5	—	—	—	—	—	—	7	17		
5	V	2	7	VC	1	9	—	—	—	—	V	3	17	3	14	9	47	off Ottomo & Natsushima, 1952	
6	VC	1	5	V	1	5	—	—	—	—	AB	1	5	1	5	4	20		
7	A	1	98	A	8	80	—	—	—	—	CC	6	52	8	46	31	276		
8	CC	2	25	A	2	24	—	—	—	—	CC	2	25	2	5	8	99		
9	CC	0	0	A	0	0	V	0	0	CT	0	0	0	1	5	1	5		

第 10 表 アサの位置別、獲の種類別漁獲

Table 10. Number of catch of the horse mackerel by kind and position of bag.

番号 No.	I			II			IV			V			計 Total			備考 Remark
	獲 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	獲 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	獲 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	獲 Bag	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	入網回数 N. C.	入網尾数 N. F.	入網尾数 N. F.	
1	CT	0	0	CT	0	0	A	1	5	—	—	—	1	5		off Ottomo, 1951
2	V	1	1	V	0	0	V	0	0	—	—	—	1	1		
3	A	1	1	V	0	0	CT	0	0	—	—	—	1	1		off Natsushima, 1951
4	CT	0	0	CT	0	0	A	2	5	—	—	—	2	5		
5	V	0	0	V	1	1	V	0	0	—	—	—	1	1		
6	CT	1	10	V	0	0	—	—	—	CT	0	0	0	1	10	1952
7	CT	10	360	A	1	10	—	—	0	V	0	0	12	490		
8	CT	1	5	V	0	0	V	0	0	VC	0	0	1	5		
9	CT	4	220	V	0	0	V	1	20	V	0	0	6	260		
10	CT	0	0	V	0	0	V	0	0	A	1	1	1	1		
11	CC	1	10	A	0	0	V	0	0	A	0	0	1	10		

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

柵網にはいる魚は囊の位置・囊の種類を

どのように選擇するか—Ⅲ.

ヒラメ・カレイ・アナゴ・ウナギ其の他

宮本 秀明・塩田 衛二

(東海区水産研究所)

How do Fish Select Positions and Kind of the Bags

When Entering into "Masu-Ami"? —Ⅲ.

Field Tests with Flatfishes, Eels and Other Marine Animals

Hideaki MIYAMOTO and Eiji SHIODA

Working on the similar subject reported previously (Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., Vol. 19, Nos. 4 and 10), the authors have carried out field experiments on the bag selectivity by fish. The samples used for the present test included two different species of flatfishes, two kinds of eels, a species of squids, and two crustaceans. The fishing grounds, set nets, and the method for test were the same as those described in the preceding papers.

Test with Flatfishes: Data obtained from the tests are shown in Table 1. When the bags are made of the same kind of material such as cotton, vinylon, or amylan, selectivity for the bag-position may be represented by percentage on the basis of the total number caught as follows:

Fishing Ground and Season	Otomoto, 1951 Season					Natsushima, 1952 Season				
Bag Position	I	II	III	IV	Total	I	II	IV	V	Total
Number of Catch	8	34	64	18	124	16	22	21	3	62
Percentage	6.5	27.4	51.6	14.5	100	26	35	34	5	100

Since catch of the fish Bags II and IV had off Natsushima in 1952 seasons was hardly different in number, the bag-position of these two net may be regarded the same in the catching ratio.

For the purpose of finding the most suitable kind of bag-materials for flatfishes, bags made of different materials such as tarred cotton, amylan, and vinylon, the latter two without dyeing process, were placed at positions II and IV in every possible combination. From the result thus obtained the catching ratio between these bag materials may be expressed as

$$\Sigma \text{NOT} : \Sigma \text{NA-V} = 1 : 2.4$$

Where NOT and NA-V represent the number of fish caught by tarred cotton bag, and by non-dyed amylan or vinylon bags, respectively.

The value can be interpreted in order words that flatfishes seem to enter in a light-passable bag more than they do in a dark bag.

Test with Eels: From data listed in Table 2 it is obvious that the conger-eel, *Lumpenus anguillaris*, appear to prefer much the tarred cotton bag to the light-passable bags made of plain

synthetic fiber. The catching ratio between non-dyed amylan or vinylon bags and the tarred cotton bag was 1:5~18.

The tarred bag was found to be effective in catching the common eel, *Anguilla japonica*, in the same degree as, and sometimes more than, the case with the conger-eel. The lucid bags have caught a very few, if any, of the eel (Table 3).

Tests with Mollusc and Crustacean: A species of squids, *Sepiella maindroni*, had rather weak selectivity of bags both for position and for kind of materials (Table 4). The mollusc is likely to prefer a bag placed seaward to a coastward bag, however.

The seaward bag also had catch of the blue crab, *Neptunus trituberculatus*, oftener than the shoreward bag (Table 5). The case was same with the prawn, *Penaeus japonicus* (Table 6). Both crustaceans, however, are not likely to choose any particular kind of materials of which a bag is built.

試験漁場・試験期間・試験漁具及び試験方法並びに取纏めは第Ⅰ報¹⁾及びⅡ報²⁾の場合と全く同様である。

ヒラメ・カレイ

各囊にはいつたヒラメ及びカレイの総入網回数と総入網尾数を集計して第Ⅰ表を得た。

表によれば、地側の囊には非常に入りにくく、沖側の囊に好くはいる。殊に五囊の場合は中央沖側Ⅲの囊に好くはいるようである。即ち位置の選択性は今迄のどの魚よりも強い。

全部を同じ囊にした場合の位置に依る入網割合を漁獲尾数で求めると、昭和 26 年度乙鱸漁場では

囊の位置	I	II	III	IV	計
入網尾数	8	34	64	18	124
同上 %	6.5	27.4	51.6	14.5	100

昭和 27 年夏島漁場ではアミラン無染の囊で

囊の位置	I	II	IV	V	計
入網尾数	16	22	21	3	62
同上 %	26	35	34	5	100

囊の種類も可成り選択するようで、綿糸コールタール染或はカッチ染には少く、ビニロン・アミラン無染或はアミラン水色染には好くはいるようである。

昭和 27 年の夏島及び乙鱸両漁場について、沖側ⅡとⅣの位置の囊は入網率が同じであると見做し、またビニロン無染とアミラン無染の囊の漁獲率の間には差が無いものと仮定する。位置ⅡとⅣまたはⅣとⅡにおいて、綿糸コールタール染の囊と、ビニロンまたはアミラン無染の囊とが組合された全部の場合につき、 $\sum \text{Net} : \sum \text{Nv} \cdot A$ を求める。Net はコールタール染の囊の、Nv・A はビニロン又はアミラン無染囊の入網尾数を示すとする

$$\sum \text{Net} : \sum \text{Nv} \cdot A = 37 : 87 \div 1 : 2.4$$

アナゴ

アナゴについて一括すると第 2 表のようになる。表によれば、入網が少いのはつきりは判らないが、位置に対する選択性は非常に弱いように思われる。

囊の種類に対する選択性は非常に強く、殆んどがカッチ染或はコールタール染の囊にいつた。

昭和 27 年の試験についての漁獲は殆んどが綿糸コールタール染とビニロンまたはアミラン無染囊との組

合せになつていて、第Ⅰと第Ⅳの位置がコールタール染・第Ⅱと第Ⅴの位置がビニロンまたはアミランであるので、ヒラメ・カレイの場合と同様に計算すると

囊の位置	囊の種類	ΣN	$\Sigma N_{A \cdot V} : \Sigma N_{CT}$
{ I II }	コールタール染	26	1:8.7
	アミラン・ビニロン	3	
{ I V }	コールタール染	22	1:5.5
	アミラン・ビニロン	4	
{ IV V }	コールタール染	19	1:4.8
	アミラン・ビニロン	4	
{ IV II }	コールタール染	18	1:18
	アミラン・ビニロン	1	

即ち今迄に見られたどの魚種よりも囊の選択性が強いようである。猶位置については沖側よりも地側を多く選択するのではないかと思われる。

ウ ナ ギ

ウナギについて集計したものを第3表に示す。表によれば、ウナギもコールタール染の囊に断然よくはい入る。また例数も少いが沖側よりも地側の囊によくはい入るような感じを受ける。

此の場合も第Ⅰと第Ⅳの位置の囊はコールタール染で、第Ⅱと第Ⅴの囊は殆んど全部がビニロンまたはアミラン無染であるから、ビニロンとアミランには差が無いものとしてアナゴの場合と同様に計算すると

囊の位置	囊の種類	ΣN	$\Sigma N_{A \cdot V} : \Sigma N_{CT}$
{ I II }	コールタール染	22	1:22
	ビニロン・アミラン	1	
{ I V }	コールタール染	20	1:5
	ビニロン・アミラン	4	
{ IV V }	コールタール染	13	1:3.3
	ビニロン・アミラン	4	
{ IV II }	コールタール染	14	1:14
	ビニロン・アミラン	1	

コ ウ イ カ

コウイカ（一部僅少のアオリイカを含む）の場合を第4表に示す。

表によれば、コウイカも位置を選び沖側に多く地側に少いが、選択性そのものは余り強くないようである。即ち

昭和 27 年夏島漁場で全部の囊をアミランにした場合では

囊の位置	I	II	IV	V
入網回数(%)	18	25	34	23
入網尾数(%)	11	23	36	30

コールタールの囊をつけたときは、もうイカの漁期が終つていたから、囊の違いの極端な場合の比較が出来なかつたのではつきりした事は判らないが、矢張り色に対する選択性もあるようで、アミラン水色染には多くはいつた。然しカッチ染の囊にも好くはいつているので、囊の種類に対する選択性は弱いようである。

カ ニ

カニ（イシガニ及びワタリガニ）の場合を第5表に示す。この場合も、今迄の多くのものと同じように、沖側の囊に多くはいり、特に沖側中央に多いような傾向が見える。全部の囊を同種にした場合の各位置への

配分百分比を匹数で見ると

昭和 26 年度乙種漁場では

囊の位置	I	II	III	IV
入網匹数(%)	47	25	12.5	15.5

同じく夏島漁場では

囊の位置	I	II	III
入網匹数(%)	13	47	40

昭和 27 年度夏島漁場では

囊の位置	I	II	IV	V
入網匹数(%)	21	42	35	2

即ちこれで見ると、26 年度乙種の場合と 27 年度夏島の場合とでは可成り違うようであり、之は網の形状が相当影響しているのではないかと思われるが、はつきりしたことは判らない。

囊の種類に対しては殆んど選択能力が無いように見える。

クルマエビ

クルマエビの場合を第 6 表に示す。表によれば、資料が少いのではつきりは判らないが、矢張り沖側に多く地側に少い。位置の選択性はカニの場合よりも遙かに強いようである。

囊の種類に対する選択性は、表の範囲内ではカニの場合と同様に殆んど無いと思われる。

要 約

1) ヒラメ・カレイは位置の選択性が非常に強く、沖側の囊によくはいり地側の囊には余りはらない。特に正面沖側の囊に一番よくはいる。囊の種類も選択し、コールタール染には入りが悪く、ビニロン・アミラン等の無染の囊に多くはいる。

2) アナゴの位置の選択性は非常に弱いようである。強いて言えば地側の囊に或は多くはいるのではないかと思われるが、はつきりしたことは判らない。

囊の種類に対する選択性は非常に強く、カッチ或はコールタール染とビニロン或はアミラン無染の囊との流麗を比較して見ると、殆んど全部コールタール染の囊に入り、ビニロン或はアミラン無染の囊には余りはらない。

3) ウナギもアナゴと同じような性質を同程度の強さで表わした。

4) コウイカは沖側の囊に多くはいるが、位置の選択性は弱いようである。囊も選択し明るいものに好くはいる傾向が見られる。

5) カニ(イシガニ及びワタリガニ)も沖側に多くはいる傾向があるが、位置の選択性は強いようである。囊の色に対する選択能力はあまり無いのではないかと思われる。

6) クルマエビは特に沖側の囊に多くはいるような傾向が見られる。囊の色はカニの場合同様にあまり選択しないようである。

引 用 文 献

- 1) 宮本 秀明：日本水産学会誌，19，4，1953.
- 2) 宮本秀明・塩田衛二：日本水産学会誌，19，10，1954.

7	9.25~9.29	CT	0	0	V	0	0	V	2	4	CT	0	0	A	0	0	2	4
8	10.15~10.21	CT	1	1	A	2	3	V	5	9	CT	1	1	A	0	0	9	14
9	10.22~10.23	CC	1	1	A	2	3	V	2	3	CT	1	5	A	0	0	6	12
10	10.24~11.4	CT	0	0	A	2	3	V	6	13	CT	3	8	A	1	1	12	25
11	11.8 ~11.11	V	1	5	A	0	0	欠	—	—	A	7	10	V	2	8	10	23
8+10		CT	1	1	A	4	6	V	11	22	CT	4	9	A	1	1	21	39

3. 昭和 27 年度夏島漁場 (off Natsushima, 1952)

試験 番号 No.	試験期間 Period	Ⅰ			Ⅱ			Ⅲ			Ⅳ			Ⅴ			計 Total				
		籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.
1	3.9 ~4.6	A	8	13	A	7	14	欠	—	—	A	6	6	A	1	1	22	34			
2	4.10~4.23	CC	0	0	A	5	9	〃	—	—	CC	0	0	CC	0	0	5	9			
3	4.30~5.7	CC	1	1	A	0	0	〃	—	—	A	4	5	AB	2	2	7	8			
4	5.8 ~5.25	A	2	2	A	2	3	〃	—	—	A	6	6	A	1	1	11	12			
5	5.29~5.31	VC	0	0	A	1	1	〃	—	—	A	0	0	A	1	1	2	2			
6	6.1 ~6.4	AC	0	0	A	1	1	〃	—	—	AC	2	5	A	0	0	3	6			
7	6.5 ~6.15	V	0	0	A	1	1	〃	—	—	A	1	1	A	0	0	2	2			
8	6.17~7.13	A	1	1	A	4	5	〃	—	—	A	7	9	A	1	1	13	16			
9	7.28~8.6	CT	1	1	A	4	4	〃	—	—	CT	1	2	A	3	3	9	10			
10	8.12~8.31	CT	1	1	A	3	8	〃	—	—	CT	3	3	V	0	0	7	12			
11	10.10~10.20	CT	0	0	A	7	18	〃	—	—	CT	1	2	A	3	6	11	26			
12	10.22~11.2	A	0	0	CT	3	5	〃	—	—	CT	2	3	A	3	6	8	14			
13	9.19~9.29	CT	0	0	A	7	9	A	7	11	CT	1	2	A	2	2	17	24			
14	11.3 ~11.11	A	0	0	CT	1	1	CT	2	3	A	1	1	CT	0	0	4	5			
1+4+8		A	11	16	A	13	22	欠	—	—	A	19	21	A	3	3	46	62			
9+11		CT	1	1	A	11	22	〃	—	—	CT	2	4	A	6	4	20	36			

第 2 表 アナゴの籠の位置別種類別漁獲

Table 2. Number of catch of the conger-eel, *Lumpenus anguillaris* by kind and position of bag.

1. 昭和 26 年度 (1951)

試験 番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			計 Total		試験漁場 Test ground
		籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 C.N.	入網 F.	籠 同敷 Bag	入網 N.	入網 F.
1	7.3~7.18	V	0	0	V	0	0	CT	1	1	A	0	0	1	1	乙 離
2	9.9~9.27	V	0	0	V	0	0	V	2	3	V	0	0	2	3	off
3	11.13~12.27	C	0	0	C	1	1	V	0	0	V	0	0	1	1	Ottomo
1	7.3~7.18	CT	1	1	CT	0	0	V	0	0	欠	—	—	1	1	夏 島
2	8.6~8.31	CT	0	0	CT	0	0	A	1	1	—	—	—	1	1	off
3	9.2~10.7	V	2	2	V	0	0	V	0	0	—	—	—	2	2	Natsu-
4	10.18~11.25	VC	2	2	A	1	1	V	0	0	—	—	—	3	3	shima

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

2. 昭和 27 年度 (1952)

試験 番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			V			計 Total		試験 場 Test ground
		獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	
1	3.28~4.23	V	0	0	VC	0	0	欠	—	—	V	1	1	V	0	0	1	1	乙 種 off Otomo
2	10.5~10.12	CT	4	5	V	0	0	//	—	—	CT	1	1	V	0	0	5	6	
3	9.7~9.8	CT	1	1	V	1	1	V	0	0	CT	0	0	VC	0	0	2	2	
4	9.9~9.24	CT	2	2	V	0	0	V	0	0	CT	3	3	V	0	0	5	5	
5	9.25~9.29	CT	1	1	V	0	0	V	0	0	CT	0	0	A	1	2	2	3	
6	10.15~10.21	CT	0	0	A	0	0	V	0	0	CT	1	1	A	0	0	1	1	
7	10.22~10.23	CT	1	1	A	0	0	V	0	0	CT	1	1	A	0	0	2	2	
8	10.24~11.4	CT	0	0	A	0	0	V	0	0	CT	2	3	A	0	0	2	3	
6+8		CT	0	0	A	0	0	V	0	0	CT	3	4	A	0	0	3	4	夏 島 off Natushima
1	5.29~5.31	VC	1	2	A	0	0	欠	—	—	A	0	0	A	0	0	1	2	
2	7.20~7.27	CT	2	3	A	0	0	//	—	—	CT	4	5	V	0	0	6	8	
3	7.28~8.6	CT	1	1	A	0	0	//	—	—	CT	0	0	A	0	0	1	1	
4	8.12~8.31	CT	2	3	A	0	0	//	—	—	CT	1	1	V	0	0	3	4	
5	10.10~10.20	CT	3	4	A	0	0	//	—	—	CT	2	3	A	1	1	6	8	
6	10.22~11.2	A	1	1	CT	3	5	//	—	—	CT	1	1	A	1	1	6	8	
7	9.19~9.29	CT	2	2	A	0	0	A	0	0	CT	0	0	A	0	0	2	2	
8	11.3~11.11	A	1	1	CT	0	0	CT	0	0	A	0	0	CT	0	0	1	1	
2+4		CT	4	6	A	0	0	欠	—	—	CT	5	6	V	0	0	9	12	夏 島 off Natushima
3+5		CT	4	5	A	0	0	//	—	—	CT	2	3	A	1	1	7	9	

第 3 表 ウナギの獲の位置別種類別漁獲 (昭和 27 年度)

Table 3. Number of catch of the common eel by kind and position of bag at two fishing grounds, 1952.

試験 番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			V			計 Total		試験 場 Test ground
		獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	納 回 尾 C	獲 Bag	入 回 N	
1	10.5~10.12	CT	0	0	V	0	0	欠	—	—	CT	0	0	V	2	2	2	2	乙 種 off Otomo
2	9.7~9.8	CT	1	2	V	1	1	V	0	0	CT	1	1	VC	0	0	3	4	
3	9.9~9.24	CT	3	3	V	0	0	V	0	0	CT	4	5	V	1	1	8	9	
4	9.25~9.29	CT	1	1	V	0	0	V	0	0	CT	0	0	A	0	0	1	1	
1	7.20~7.27	CT	2	3	A	0	0	欠	—	—	CT	4	5	V	0	0	6	8	夏 島 off Natushima
2	7.28~8.6	CT	1	1	A	0	0	//	—	—	CT	0	0	A	0	0	1	1	
3	8.12~8.31	CT	9	11	A	0	0	//	—	—	CT	1	1	V	1	1	11	13	
4	9.19~9.29	CT	1	1	A	0	0	A	0	0	CT	1	2	A	0	0	2	3	
1+3		CT	11	14	A	0	0	欠	—	—	CT	5	6	V	1	1	17	21	off Natushima

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

第4表 コウイカの位置別及び囊の種類別漁獲

Table 4. Number of catch of the squid, *Septiella maindroni* by kind and position of bag at two fishing ground, 1951 and 1952.

試験 番号 No.	試験期間 Period	I				II				III				IV				V				計 Total				試験 場 Test ground
		囊 Bag	入 N	納 C	回数 F	囊 Bag	入 N	納 C	回数 F	囊 Bag	入 N	納 C	回数 F	囊 Bag	入 N	納 C	回数 F	囊 Bag	入 N	納 C	回数 F	入 N	納 C	回数 F	入 N	
昭26	5.17~6.16	V C	2	4	A	11	42	A	6	22	C C	2	6	欠	—	—	21	74	乙	鱸						
昭26	6.9~6.19	V	0	0	A	1	3	C C	1	2	欠	—	—	〃	—	—	2	5	夏	島						
昭27	1 3.28~4.23	V	6	20	V C	7	26	欠	—	—	V	6	24	V	7	18	26	88	乙	鱸						
	2 4.30~5.7	C C	4	5	A	7	86	〃	—	—	V C	7	51	C C	6	27	24	169	Ottomo							
	3 5.8~6.23	V C	13	22	V	22	52	〃	—	—	A B	31	130	V	14	23	80	227	off	Ottomo						
昭27	1 3.9~4.6	A	3	4	A	1	1	欠	—	—	A	1	1	A	2	3	7	9	夏 島 off Nasushima							
	2 4.10~4.23	C C	4	15	A	2	22	〃	—	—	C C	3	10	C C	1	2	10	49								
	3 4.30~5.7	C C	5	17	A	6	24	〃	—	—	A	5	41	A B	6	39	22	121								
	4 5.8~5.25	A	5	5	A	8	15	〃	—	—	A	9	23	A	7	21	29	64								
	5 5.29~5.31	V C	0	0	A	1	2	〃	—	—	A	0	0	A	1	1	2	3								
	6 6.1~6.4	A C	0	0	A	1	2	〃	—	—	A C	1	4	A	0	0	2	6								
	7 6.5~6.15	V	0	0	A	2	2	〃	—	—	A	6	6	A	3	10	11	18								
	8 6.17~7.13	A	0	0	A	2	3	〃	—	—	A	5	6	A	1	1	8	10								
1+4+8		A	8	9	A	11	19	欠	—	—	A	15	30	A	10	25	44	83								

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

第5表 カニの位置別及び囊の種類別漁獲

Table 5. Number of catch of the blue crab by kind and position of bag at two fishing grounds.

1. 昭和 26 年度 (1951)

試験 番号 No.	試験期間 Period	Ⅰ				Ⅱ				Ⅲ				Ⅳ				計 Total		試験漁場 Test ground
		囊	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F	囊	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F	囊	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F	囊	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F	入納 回数 N.C.N.F				
		Bag	N.C.N.F	N.C.N.F	Bag	N.C.N.F	N.C.N.F	Bag	N.C.N.F	N.C.N.F	Bag	N.C.N.F	N.C.N.F	Bag	N.C.N.F	N.C.N.F	N.C.N.F			
1	5.17~6.16	V C	6	11	A	7	17	A	10	26	C C	3	6	26	60	乙 鱸 Ottomo				
2	6.18~6.26	A	0	0	C C	3	6	V	4	8	V C	3	6	10	20					
3	6.28~6.30	C T	1	2	V C	2	5	C C	2	6	A	1	1	6	14					
4	7.3 ~7.18	V	4	11	V	1	3	C T	4	10	A	3	6	12	30					
5	7.21~8.2	A	0	0	C T	1	5	C C	1	3	C T	0	0	2	8					
6	8.4 ~8.31	C T	1	1	C T	4	8	C T	2	5	A	2	5	9	19					
7	9.9 ~9.27	V	1	10	V	1	4	V	1	4	V	1	5	4	23					
8	10.7~10.16	C	1	3	C	1	2	C	0	0	C	0	0	2	5					
9	10.18~11.9	A	1	2	A	1	2	A	0	0	A	0	0	2	4					
1	6.9 ~6.19	V	3	10	A	4	27	C C	3	18	欠	—	—	10	55	夏 島				
2	7.3 ~7.18	C T	1	1	C T	0	0	V	0	0	〃	—	—	1	1					

3	7.21~8.2	A	1	2	V	0	0	CT	1	2	欠	—	—	2	4	off
4	8.6~8.31	CT	2	4	CT	2	4	A	1	1	〃	—	—	5	9	Natsu-
5	9.2~10.7	V	1	4	V	1	14	V	1	12	〃	—	—	3	39	shima
7+8+9			3	15		3	8		1	4		1	5	8	32	乙 鱈

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

2. 昭和 27 年度 (1952)

試験 番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			V			計 Total		試験 場 Test ground
		囊 Bag	入 回 数 N.	納 回 数 C.	囊 Bag	入 回 数 N.	納 回 数 C.	囊 Bag	入 回 数 N.	納 回 数 C.	囊 Bag	入 回 数 N.	納 回 数 C.	囊 Bag	入 回 数 N.	納 回 数 C.	入 回 数 N.	納 回 数 C.	
		尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	尾数 F	
1	5.8 ~ 6.23	VC	0	0	V	0	0	欠	—	—	AB	1	2	V	0	0	1	2	乙 Ottomo
2	10.5 ~ 10.12	CT	0	0	V	2	8	〃	—	—	CT	2	3	V	0	0	4	15	
3	9.25 ~ 9.29	CT	0	0	V	0	0	V	3	9	CT	2	7	A	0	0	5	12	
4	10.15 ~ 10.21	CT	0	0	A	1	3	V	3	5	CT	1	1	A	0	0	5	9	
5	10.22 ~ 10.23	CC	0	0	A	0	0	V	0	0	CT	1	1	A	0	0	1	1	
6	11.8 ~ 11.11	V	0	0	A	1	5	欠	—	—	A	0	0	V	0	0	1	5	
1	3.9 ~ 4.6	A	2	7	A	4	21	欠	—	—	A	6	21	A	0	0	12	49	夏 島 off Natsushima
2	6.17 ~ 7.13	A	3	6	A	3	4	〃	—	—	A	0	0	A	1	1	7	11	
3	7.14 ~ 7.19	V	0	0	A	0	0	〃	—	—	AB	1	1	V	0	0	1	1	
4	7.28 ~ 8.6	CT	0	0	A	1	6	〃	—	—	CT	1	1	A	1	5	3	12	
5	8.12 ~ 8.31	CT	1	2	A	5	14	〃	—	—	CT	1	2	V	1	1	8	19	
6	10.10 ~ 10.20	CT	0	0	A	0	0	〃	—	—	CT	1	1	A	1	1	2	2	
7	10.22 ~ 11.2	A	1	2	CT	0	0	〃	—	—	CT	0	0	A	1	1	2	3	
1+2		A	5	13	A	7	25	欠	—	—	A	6	21	A	1	1	19	60	夏 島
4+6		CT	0	0	A	1	6	〃	—	—	CT	2	2	A	2	6	5	14	

第 6 表 クルマエビの位置別及び囊の種類別漁獲

Table 6. Number of catch of the prawn, *Penaeus japonicus*, dy kind and position of bag at two fishing grounds.

1. 昭和 26 年度 (1951)

試験 番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			計 Total		試験 場 Test ground
		囊 Bag	入 回 数 N.	入 回 数 C.	入 回 数 F	囊 Bag	入 回 数 N.	入 回 数 C.	入 回 数 F	囊 Bag	入 回 数 N.	入 回 数 C.	入 回 数 F	入 回 数 N.	入 回 数 F	
1	5.17~6.16	VC	1	1	A	0	0	A	2	2	CC	2	2	5	5	
2	6.18~6.26	A	0	0	CC	1	2	V	1	1	VC	0	0	2	3	
3	6.28~6.30	CT	0	0	V	0	0	CC	1	1	A	0	0	1	1	
4	7.3~7.18	V	1	1	V	0	0	CT	0	0	A	0	0	1	1	乙 鱈
5	7.21~8.2	A	1	3	CT	1	1	CC	1	3	CT	1	1	4	8	off
6	8.4~8.31	CT	2	5	CT	5	7	CT	3	6	A	1	1	11	19	Ottomo
7	9.9~9.27	V	1	1	V	6	12	V	5	9	V	3	5	15	27	
8	10.7~10.16	C	0	0	C	0	0	C	0	0	C	2	2	2	2	
9	11.13~12.27	C	0	0	C	1	1	V	1	1	V	0	0	2	2	

1	6.9 ~ 6.19	V	0	0	A	1	2	CC	0	0	欠	—	—	1	2	夏島
2	7.3 ~ 7.18	CT	0	0	CT	4	5	V	0	0	〃	—	—	4	5	off
3	7.21 ~ 8.2	A	1	1	V	4	7	CT	0	0	〃	—	—	5	8	Natu-
4	8.6 ~ 8.31	CT	1	1	CT	0	0	A	2	3	〃	—	—	3	4	shima
7+8+9			1	1		7	13		6	10		5	7	17	29	乙 鱧

See footnote of Table 1 for symbols and abbreviations.

2. 昭和 27 年度 (1952)

試験 番号 No.	試験期間 Period	I			II			III			IV			V			計 Total Test ground	試験 場 Test ground		
		獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F						
		獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F	獲入網入網 回数年数 Bag N.C.N.F						
1	3.28~4.23	V	0	0	V	C	1	1	欠	—	—	V	0	0	V	0	0	1	1	乙 鱧
2	5.8 ~ 6.23	V	0	0	V	C	0	0	〃	—	—	A	B	3	3	V	0	0	3	3
3	9.9 ~ 9.24	CT	2	3	V	1	2	V	0	0	CT	0	0	V	0	0	0	3	5	
4	10.15~10.21	CT	2	2	A	3	5	V	1	1	CT	0	0	A	0	0	0	6	8	
5	11.8 ~ 11.11	V	1	1	A	3	4	欠	—	—	A	1	1	V	0	0	5	6	off	
1	5.8 ~ 5.25	A	0	0	A	1	1	欠	—	—	A	0	0	A	0	0	1	1	夏島	
2	6.17~7.13	A	0	0	A	2	4	〃	—	—	A	1	1	A	0	0	3	5		
3	8.12~8.31	CT	1	3	A	0	0	〃	—	—	CT	0	0	V	1	10	2	3		
4	10.10~10.20	CT	0	0	A	1	1	〃	—	—	CT	0	0	A	0	0	1	1		
5	9.19~9.29	CT	0	0	A	0	0	A	1	1	CT	0	0	A	0	0	1	1	off	
1+2		A	0	0	A	3	5	欠	—	—	A	1	1	A	0	0	4	6	off	

水 産 機 械

FISHERIES MACHINERY

漁船機関の排気熱を利用する 吸収式冷凍機の試作研究

源生一太郎・橋本鶴夫

Studies on an Absorption Refrigerating Machine Utilizing the Exhaust Heat of a Fishing Vessel Engine

Ichitaro GENSHO and Tsuruo HASHIMOTO

To confirm the possibility of operating an absorption refrigerating machine by the waste heat of exhaust gas from a fishing vessel engine, a trial machine of small capacity was designed and constructed to be tested on its performance. The general arrangement of the absorption machine under test is illustrated in Fig. 1 with a table showing the types and dimensions of its principal parts. The schematic diagram of the absorption cycle is indicated in Fig. 2, and its i-t diagram in Fig. 3.

In a series of working tests carried out in our laboratory, the generator was heated by town gas instead of the exhaust gas as no convenient engines were available for the present purpose. The temperature of the combustion gas was so regulated as to be kept nearly equal to that of the exhaust gas from an ordinary fishing vessel engine.

The results obtained from the tests are given in Table 2 and Figs. 4-6. They prove that by utilizing the heat of exhaust gas a sufficient refrigerating capacity can be produced; i. e., at least 1/40-1/19 ton of refrigeration per HP of a hot bulb engine, or 1/60-1/45 ton of refrigeration per HP of a Diesel engine.

In order to ensure efficient and smooth performance of the absorption machine as it is operated by a fishing vessel engineer, two attachments have also been designed. One is an automatic regulator for the rectifying temperature, and the other, an automatic leveler to keep the aqua level in the generator nearly constant and free from pitching and rolling of the ship. With these devices we have been convinced that the exhaust heat of a fishing vessel engine can be utilized for an absorption refrigerating machine of the boat.

1. 試作研究の目的

漁船に冷凍機装備することの必要性は今更いふまでもないことであるが、一般に漁船の機関室は狭く冷凍機並にその運転用諸装置を取付けることに無理があり、且つその運転に燃料費を要するため実際問題としては中小漁船では冷凍機を取付け得ない。仍て筆者等は、その運転に殆ど動力を要せず又床面積を塞ぐことも比較的小さいことが期待し得る吸収式冷凍機を漁船に適用することを考へ、且つ燃料費を省くためその熱源として漁船機関の排気熱を利用することを企図し、これにより中小漁船にも冷凍機を装備することを可能ならしめ漁獲物の鮮度保持に寄與することを目的として試作

機を設計製作し、これについて陸上運転試験を行ひ、数次の改造を加へその性能改善につき研究を行つた。

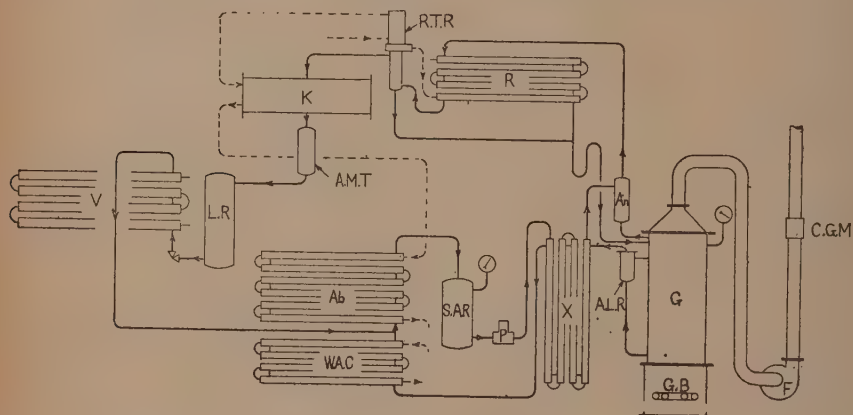
2. 試作吸収式冷凍機の構成

吸収式冷凍機はその成績係数（吸収式にあつては冷凍効果とそれを得るために費された熱量との比を以て成績係数とみなす。）に於て圧縮式冷凍機に著しく劣るものであるから、特に低廉に得られる熱源がある場合の他は殆ど用ひられないが、漁船の場合には機関の排気熱を利用するならば燃料費を要しない点から見て極めて適切なことといふべきである。尚吸収式冷凍機

では運動部分としは小容量のポンプを必要とするのみであり精密工作部分はないから保守の点からいつても都合がよい。但しこれを能率よく又支障なく運転を続けるには温度条件に応じて適当な判断を以て操作する必要がある。又漁船の如き動揺の激しい所に取付けるには吸収式は余り適当とは謂へない。仍て漁船の特殊性並にこれを取扱ふ漁船各員の技術水準その労働条

件等を充分に考慮し、据付に床面積を塞ぐこと少く取扱保守が簡単であり長期の連続運転を確保し得るものなることを目標として試作機を設計した。而して数次の運転試験の結果により必要な改造並に調節装置類を加へ、一応まとまつた構成のものとして連続運転試験を行つたものの一般構成は第1図に示す如くであり、その主要部要目はその附表に挙げた通である。

Fig. 1. General Arrangement of the Absorption Refrigerating Machine under Test



Sign	Part	Type	Dimension
G	Generator	Vertical Shell and Tube	{Shell 0.4 m ϕ $\times$ 0.9 m Tube 2" $\times$ 19
An	Analyzer	Vertical	0.09 m ϕ $\times$ 0.26 m
R	Rectifier	Double Pipe	3/8" $\times$ 1" $\times$ 1.1 m $\times$ 4
K	Condenser	Horizontal Shell and Tube	{Shell 0.22 m ϕ $\times$ 0.8 m Tube 1" $\times$ 12
L. R	Liquid Receiver	Vertical	0.18 m ϕ $\times$ 0.6 m
V	Evaporator	Double Pipe	
Ab	Absorber	Double Pipe	{1/2" $\times$ 1" $\times$ 1.08 m $\times$ 8 1/2" $\times$ 1 1/4" $\times$ 1.08 m $\times$ 4
S. A. R	Strong Aqua Receiver	Vertical	0.2 m ϕ $\times$ 0.4 m
P	Strong Aqua Pump	Plunger Type	19 mm ϕ $\times$ 25 mm Stroke
X	Heat Exchanger	Double Pipe	3/8" $\times$ 1" $\times$ 1.1 m $\times$ 4
W. A. C	Weak Aqua Cooler	Double Pipe	1/2" $\times$ 1" $\times$ 1.1 m $\times$ 4
A. L. R	Automatic Level Regulator for the Generator	Bucket Type	
R. T. R	Automatic Rectifying Temperature Regulator	Bimetal	
A. M. T	Liquid Ammonia Measuring Tank	Vertical	0.13 m ϕ $\times$ 0.3 m

G. B	Gas Burner	Donble Ring	2 nozzles, 10 ¹ / ₂ "
F	Exhaust Fan	Plate Type	75mm bore
C. G. M	Combustion Gas-Meter	German Standard Orifice	80.8mm φ

冷媒としてはアンモニアを用ひ吸収体には水を用ひた。

発生器は漁船の動搖による器内液面の激動を軽減するための堅型シェルチユープ型を採用した。これは又機関排氣中に含まれる油塵により汚される管面の清淨作業を容易ならしめるためでもある。

発生器内の液量は成るべく一定に保ち発生器能力を充分發揮せしめるため液面自動調整器を考案設計しこれを稀溶液出口側に取付けた。

アナライザは堅型圓筒型としその内部に鉄板製ホリングを多数充填し上部より濃溶液を流下し発生器からの蒸氣をこれと逆流接触せしめて蒸氣の濃度を高める構造とした。

精溜器は吸収式冷凍機の効率を高め冷凍過程を正常に保つために必要であり、このためには精溜温度を凝縮温度より適当度高く保持することを要するが、漁船に於ては変化する負荷或は温度条件に対応してその都度精溜温度を手動により調節することは出来ない。仍て精溜温度と凝縮器冷却水温度との差により作動するバイメタルを用ひた精溜器冷却水量自動調節器を考案して精溜器に取付け精溜温度を凝縮温度より略々一定度高く保つようにした。

その他の機器については船体の動搖といふことを考へて受液器類は堅型とし、又据付に床面積を塞ぐことを少くするため吸収器、熱交換器等は二重管型を採用した。

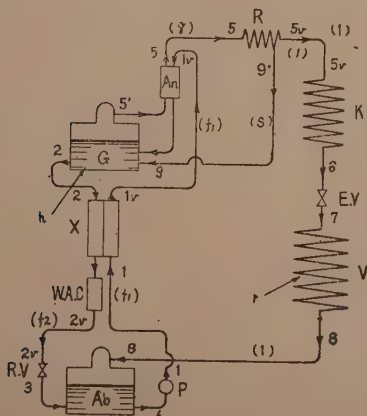
3. 試験用吸収式冷凍機の作動過程

試験用吸収式冷凍機についてその作動過程を系統略図に表はすと第2図の如くであり、又各部に於ての冷媒溶液或は蒸氣の状態をエンタルピー濃度線図に示すと第3図の如くである。

第2図及び第3図の記号 1, 1_v, … 9 はそれぞれ互に相對應するものである。尙各部に於ての冷媒溶液或は蒸氣の状態を表示すると第1表の通りである。但し凝縮圧力を p_2 , 蒸発圧力を p_1 とし、発生器温度を t_h , 精溜温度を t_s , 凝縮温度を t_k , 蒸発温度を t_0 , 吸収器温度を t_0 とし、各部間に於ては熱損失或は冷損失は全然無いものとみなし濃溶液ポンプにより加へられる仕事量は無視し得るものとする。

尙第3図及び第1表に於てはアナライザ及び稀溶液冷却器はそれぞれ発生器及び熱交換器に含ましめそれぞれの一部として取扱つた。

Fig. 2. Schematic Diagram of the Absorption Cycle under Test



- G Generator
- An Analyzer
- R Rectifier
- K Condenser
- E. V Expansion Valve
- Ab Absorber
- P Strong Aqua Pump
- X Heat Exchanger
- W. A. C Weak Aqua Cooler
- R. V Reducing Valve

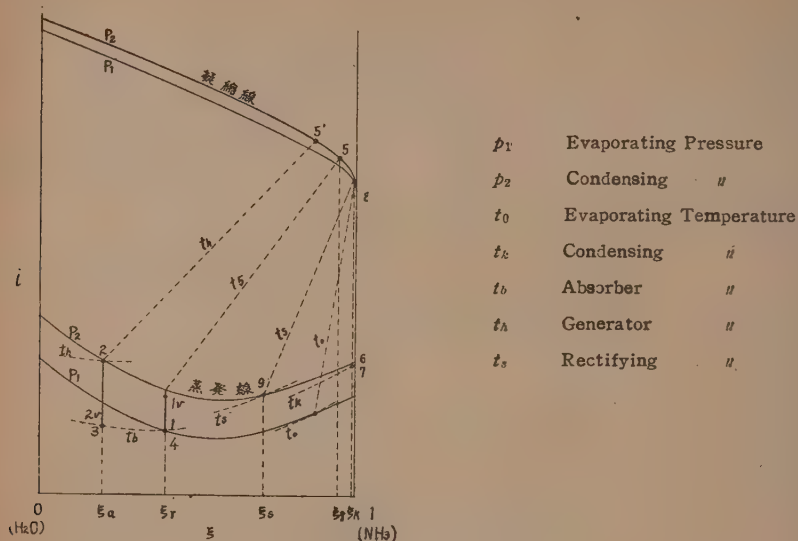
Fig. 3. i - ξ Diagram for the Absorption Cycle under Test.

Table 1. Conditions of Aqueous Solution of Ammonia in the Absorption Cycle

Sign in Fig. 3	State of Solution	Concent.	Press.	Temp.	Enthalpy	Remarks
4	Strong Aqua	ξ_r	p_1	t_2	i_4	Abs.→Pump.
1			p_2	"	$i_1=i_4$	Pump→Heat Ex.
1v			"	t_{1v}	i_{1v}	Heat Ex.→Gen. (Anal)
2	Weak Aqua	ξ_a	p_2	t_A	i_2	Gen→Heat. Ex.
2v			"	t_{2v}	i_{2v}	Heat.Ex.(W.A.C)→Red. V.
3			p_1	t_3	$i_3=i_{2v}$	Red. V.→Abs.
5	Vapour	ξ_g	p_2	t_5	i_5	Gen. (Anal.)→Rect.
5v	Rectified Vapour	ξ_k	"	t	i_{5v}	Rect.→Cond.
6	Condensate	"	"	t_k	i_6	Cond.→Exp. V.
7	Liquid with Flush Vapour	ξ_k	p_1	t_0	$i_7=i_6$	Just after Exp. V.
8	Vapour	"	"	"	i_8	Evap.→Abs.
9	Rectified Drip	ξ_s	p_2	t_s	i_9	Rect.→Gen.

蒸発器に於ける冷媒液 ($\xi_k=1$) の循環量を 1 とした場合の濃溶液その他の循環量、即ち循環量比を次の如くに表はすものとする。

冷 媒 溶 液	濃 度	経 路	循 環 量 比
精溜された冷媒蒸気	ξ_k	精溜器→凝縮器→蒸発器→吸収器	1
濃 溶 液	ξ_r	吸収器→熱交換器→発生器 (アナライザ)	f_1
稀 溶 液	ξ_a	発生器→熱交換器→吸収器	f_2
発 生 器 蒸 気	ξ_g	発生器 (アナライザ)→精溜器	g
ド リ ッ プ	ξ_s	精溜器→発生器	s

然らば吸収器に於ける冷媒溶液量收支平衡及びアンモニア量收支平衡より f_1 及び f_2 は次の如く導き得る。

$$f_1 = \frac{\xi_k - \xi_a}{\xi_r - \xi_a} \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{\xi_k - \xi_r}{\xi_r - \xi_a} \quad (2)$$

又精溜器に於ける冷媒溶液量及びアンモニア量の收支平衡より g 及び s を次の如く求め得る。

$$g = \frac{\xi_k - \xi_r}{\xi_g - \xi_r} \quad (3)$$

$$s = \frac{\xi_k - \xi_g}{\xi_g - \xi_s} \quad (4)$$

4. 熱 勘 定

冷凍効果及び冷凍能力 蒸発器に於ける熱收支平衡により冷凍効果、即ち 蒸発器循環冷媒溶液 1 kg 当りの冷凍能力 r kcal/kg は次により與へられる。

$$r = i_8 - i_6 \quad (5)$$

蒸発器に於ける冷媒循環量を D kg/h とすると冷凍能力 R kcal/h は次により求められる。

$$R = Dr = D (i_8 - i_6) \quad (6)$$

発生器熱量 冷凍効果 r kcal/kg に対して必要な発生器熱量を h kcal/kg とすると h は発生器 (アナライザ) を含めての熱平衡より次の如く求められる。

$$h = f_2 i_2 - f_1 i_{1v} + g i_5 - s i_9 \quad (7)$$

従つて冷凍能力 R kcal/h に対して必要な発生器熱量を H kcal/h とすると H は次の如くなる。

$$H = Dh = D (f_2 i_2 - f_1 i_{1v} + g i_5 - s i_9) \quad (8)$$

熱比率 冷凍効果 r と発生器熱量 h との比を吸収式冷凍機の熱比率と呼ぶこととしこれを ζ_0 を以て表はす。即ち

$$\zeta_0 = \frac{r}{h} = \frac{R}{H} \quad (9)$$

ζ_0 は圧縮式に於ける成績係数と同様に吸収式冷凍サイクルの冷凍効率を表はすものである。

實際熱比率 冷凍能力 R kcal/h に対して H kcal/h の発生器熱量が要求されるが発生器の熱効率を η_h と

すると発生器に於て実際に供給すべき熱量 Q kcal/h は

$$Q = \frac{H}{\eta_h} \quad (10)$$

である。従つて装置の實際熱比率を ζ とすると ζ は

$$\zeta = \frac{R}{Q} = \eta_h \zeta_0 \quad (11)$$

を以て與へられる。

5. 運 轉 試 験

試験方法 運轉試験は実際に内燃機関の排気を熱源として用ひて行ふべきであるが設備の関係上さうすることが出来なかつたので東京瓦斯 K. K. から供給される都市ガスを用ひ、これを第1図に示す如くバーナで燃焼させ下部より過剰の大気を吸入させ燃焼ガスの発生器入口に於ての温度を予想される漁船機関の排気温度と同じ位、即ち 270~300°C になるようにした。このため第1図に示す如く排風機を取付けた。

運轉試験は発生器に供給する熱量を大体一定に保ち冷媒凝縮温度或は冷媒蒸発温度を変へて行ひ、これらが装置の性能に及ぼす影響を試験し且つ装置各部の構造の適否、動作の調子の良否を調べた。冷凍負荷としては電熱器を備へたブライン循環槽を用ひ供給する電熱量を調節して蒸発温度を所定の値に且つ一定に保持せしめた。凝縮温度を所定の温度に保つたのには冷却水を予め所定の温度に保つようにしておきこれをポンプで送つた。

測定 装置各部に於ての冷媒溶液の圧力はアンモニア圧力計を以て、又その温度は熱電対或は棒状寒暖計を以て測定した。冷媒の温度は直接これを測定し得ないので器壁の温度を測定して推定した。燃焼ガスの温度は発生器入口及び出口に於て棒状寒暖計により直接に計り、その流量は標準型オリフィスを用ひて測定した。

蒸発器に於ける冷媒循環量を測定するには第1図に示す如く凝縮器と受液器との間に計量槽を置き一定時間受液器への凝縮液の供給を停止しこの間に溜る液量

を測定しこれにより求められる凝縮液の流量を以て蒸発器への冷媒循環量とみなした。尚濃溶液の循環量はこれを運転時に測定することは困難なので運転開始前或は終了直後に運転中と条件を同じくしてポンプの送出量を測定して参考値とした。このようにして測定された濃溶液循環量に基き(1)式に表はされる循環量比 f_1 により蒸発器冷媒循環量を求めるとその値は凝縮器に続く計量槽に於て測定された値より一般に大きく時には著しい差を示すものもあつた。このことは両測定法共に実際に正常運転時に於ての流量を測定するものでなく又正確さを欠いてゐることに由るが、我々の試験の目的が主として漁船機関の排気熱を吸収式冷凍機に利用することの可能性並にそれによりどの程度の冷凍能力を実際に得られるかを確かめるにあるので厳密な測定は他日に譲ることとし、アソニア計量槽に

よる測定値を以て以後の計算に於ける蒸発器冷媒循環量として採用することとした。

運転試験結果 前項により測定された冷媒溶液、冷却水、燃焼ガス等についての測定結果は第2表に示す通りである。表に示す値は各部に於て温度、圧力が平衡状態に保たれ連続運転されてゐる時の測定値の平均値である。

測定された冷媒溶液或は蒸気の圧力、温度に対応するその濃度、エンタルピを Merkel の i - t 線図により求め、これらの値も第2表に示した。

これらの測定値並に線図による値を用ひ(1)~(11)式により冷媒溶液の循環量比、冷凍効果、冷凍能力、発生器熱量、熱比率等を計算した。その結果は第2表に示す通りである。

Table 2. Test Result

Test No		1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13
Room Temperature t_r °C		12.8	10.3	11.3	8.7	16.4	15.3	17.8	15.5	17.0	19.0	19.0	20.5
Cooling Water	Temperature t_w °C	15	10	15	15	15	15	20	15	25	26	26	26
	Quantity w kg/h	483	500	486	503	—	—	—	505	—	—	—	476
Press. $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ abs	High Press. Side p_2	8.75	7.65	8.62	8.90	8.40	8.55	10.17	8.75	11.90	12.00	11.95	11.98
	Low Press. Side p_1	2.91	2.86	2.37	3.10	1.80	2.96	3.00	3.00	2.41	2.44	2.51	3.10
Temp of Ref't °C	Weak Aqua from Gen. t_h	81.5	77.0	83.1	91.8	97.4	79.1	91.0	87.2	107.6	112.0	106.5	103.4
	Vapour from Gen. t_h'	83.0	79.0	84.6	91.8	97.4	82.1	91.7	89.0	107.6	111.6	106.0	103.4
	Strong Aqua to Anal. t_{1v}	40	38	40	43	50	43	47	44	53	53	52	54
	Vapour to Rect. t_6	44.0	40.5	51.6	48.6	62.7	59.4	58.0	51.5	66.0	65.8	66.3	64.0
	Rectifying Temp. t_3	30.2	25.8	31.1	30.8	30.9	30.4	35.3	31.0	41.4	43.5	43.5	46.0
	Condensing Temp. t_4	20.0	16.0	19.5	20.5	18.3	19.4	25.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	Evaporating Temp. t_0	-10	-105	-15.5	-9	-22	-10	-9.5	-9.5	-15.5	-15	-14.5	-10
	Absorber Temp. t_b	20.0	16.1	19.6	18.2	17.8	18.0	23.0	18.9	28.4	28.0	29.5	29.1
Concent. of Aqua and Vapour	Vapour from Gen. ξ_5'	952	949	951	930	908	955	932	941	903	985	911	922
	Vapour to Rect. ξ_0	994	995	990	992	983	986	991	991	986	984	986	984
	Rectified Vapour. ξ_k	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998	997
	Rectifier Drip. ξ_s	746	746	718	738	718	726	739	730	735	707	710	680
	Strong Aqua. ξ_r	507	530	473	537	437	526	490	531	419	425	420	458
	Weak Aqua. ξ_a	362	364	352	312	282	375	344	338	295	277	304	316
Enthalpy kcal/kg	Vapour from Gen. i_5'	441	440	440	449	457	438	449	445	462	465	459	455
	Vapour to Rect. i_5	408	406	413	411	421	418	415	413	419	422	419	418
	Vapour to Cond. i_{5v}	397	394.5	398	397	398	397.5	398	398	400	401	400.5	403
	Liquid to Evap. i_6	105	100	105	106	104	104	111	105	117	117	117	117
	Vapour from Evap. i_0	381	381	379	382	378	382	382	382	380	380	380	382
	Strong Aqua to Anal. i_{1v}	32.5	25	21	31.5	28	30	30	31.5	30	31	30	35.5
	Rectifier Drip. i_9	55	50	50	54	50	50.5	59	52	65	62	62	59
	Weak Aqua from Gen. i_2	61.5	56	63	73	79	59	72	67	91	96	89	86

Relative Flow of Ref't kg/kg Evap	Strong Aqua.	f_1	4.38	3.82	5.34	3.05	4.62	4.13	4.48	3.42	5.67	4.87	5.98	4.80
	Weak Aqua.	f_2	3.38	2.82	4.34	2.05	3.62	3.13	3.48	2.42	4.67	3.87	4.98	3.80
	Vapour to Rect.	g	1.016	1.012	1.030	1.024	1.056	1.046	1.028	1.027	1.048	1.050	1.044	1.043
	Rectifier Drip.	s	0.016	0.012	0.030	0.024	0.056	0.046	0.028	0.027	0.048	0.050	0.044	0.043
Evaporation in Evaporator D kg/h			5.00	5.14	3.90	4.93	3.33	4.05	4.80	5.12	2.82	3.34	2.93	3.77
Refrigerating Effect	r kcal/kg		276	281	274	276	274	278	271	277	263	263	263	265
Heat of Generation	h kcal/kg		479.5	472	584.5	474	598	495.5	541.5	477	691	659.5	699	679.5
Refrigerating Capacity	R kcal/h		1380	1445	1070	1360	910	1125	1300	1420	740	880	770	1000
Total Heat of Generation H kcal/h			2400	2430	2280	2335	1990	2005	2600	2440	1950	2205	2050	2560
Heat Ratio(Coef. of Performance) ζ_0			0.576	0.595	0.469	0.582	0.458	0.561	0.500	0.581	0.380	0.399	0.376	0.390
Fuel Gas Consumption	V m ³ /h		3.12	3.28	3.12	—	3.17	3.17	3.27	3.10	3.20	3.30	3.30	3.27
Quantity of Combustion Gas G kg/h			136.8	137.7	137.7	133.2	134.7	133.7	135.6	133.0	138.5	128.0	128.6	131.5
Temp. of Comb. Gas	Inlet t_{g1} °C		301	301	297	300	269	271	269	269	286	281	285	282
at the Gen	Outlet t_{g2} °C		163	165	164	178	171	163	175	168	177	183	177	174
Heat of Comb. Gas given to Gen.	Q kcal/h		9450	9610	9440	9290	8170	8210	8160	8070	8930	8040	8200	8230
Thermal Efficiency of Gen	η_h		0.254	0.253	0.242	0.252	0.244	0.244	0.319	0.302	0.218	0.274	0.250	0.311
Actual Heat Ratio	ζ		0.146	0.150	0.113	0.146	0.111	0.137	0.159	0.176	0.083	0.110	0.094	0.121

6. 運転試験による試作機の運転性能所見

始動時 機体並に内部冷媒溶液が何れの部分にも於ても大気温度にある場合は発生器を加熱し始めてから冷媒蒸気の溜出が始まるまでに1~2hを要した。溜出が始まる頃ポンプを始動して溶液の循環を開始し次いで蒸発器からの蒸気を吸収器へ送入を始めたが冷凍負荷として用いたブラインが室温から所定の低温度に達し平衡を保つに至るまでに1h前後を要した。

定常運転時 定常運転状態に達した後は供給熱量、負荷等に変動が起りそのため蒸発温度、凝縮温度等に多少の変化があつてもその変化に応じて定常運転が持続され、このために特に弁類の調整を必要としない。

発生器への熱の供給が中断された場合、即ち漁船に取付けられた時は機関の運転が止つた場合に当るが、この中断が数分程度ならば殆ど問題なく再び定常運転が続けられる。中断が長時間に亘る場合は発生器内の溶液の温度低下の程度に応じて定常運転に復帰するに時間を要し、又その間効率も低下する。

運転中冷却水ポンプの故障で高圧側圧力が異常に高くなつてゐる時急に冷却水を通し、そのため圧力が急降するようなことがあると発生器では溶液の急沸騰が起り発生蒸気量が精溜器の精溜能力を超へ、そのため濃度の低い蒸気が凝縮器に於て凝縮されることになり従つてこれが蒸発器に送られるとその含有する水分のため膨脹弁並に蒸発器の機能を妨げ冷凍効率を低下せしめるから注意を要する。

発生器 試作器の発生器について燃焼ガスの量及びその温度から計算すると加熱燃管内ガス流速は1.9 m/sec程度でありその熱通過率は9~10 kcal/m²°C hと見られる。発生器容量が甚だ小さく且つ外周面の防熱が充分でなかつたため熱効率是非常に小さいものとなつてゐる。

発生器に取付けた液面自動調節器はポンプにより送られる濃溶液量並に発生器からの蒸発量に応じて45~150 sec毎に確実に稀溶液を排出し発生器液面をよく一定に保ち得た。但しこれは陸上運転の場合のことであり動揺する漁船に取付けられた場合に於ては果してどの程度まで調節が利くかは実際に試験してみる必要がある。

精溜器 吸収式冷凍機の性能を高く保つ上に於て精溜器の役割は極めて大きくその精溜温度調節は極めて必要なことである。試験用冷凍機では装置そのものの容量が非常に小さく又アナライザがよく利用ゐたので精溜のため冷媒から取出すべき熱量は極く僅かなものとなつてゐたので精溜温度の調節のためには冷却水量の微細な調節を必要としたが、考案されたバイメタルによる自動調節器は確実に働き大体±2°Cの感度を以て精溜温度を常に冷却水温度より15~17°C程度高く保つことが出来た。

吸収器 吸収器は二重管型を採用したが調子よく働き、この型は動揺する漁船に取付けるに適當なものと考えられる。

熱交換器 吸収式冷凍機の熱効率を高める上に熱交換器は最も有効なものである。この点からいつて試作機の熱交換器の傳熱面積は更に大きくとる必要があつたようである。

濃溶液ポンプ 小型アランチャポンプを用いたがこれはアンモニアの飽和溶液を取扱ふものであるから吸込側の圧力が急に下ると吸込弁室内で濃溶液の一部が沸騰蒸発してポンプの作用を妨げ送出不能となることがあるから弁室に蒸気の停滞しない構造とすると共に操作に於てもこの点に注意を要する。

7. 試験用吸収式冷凍機の熱比率及び冷凍能力

熱比率 ζ_0 は (9) 式により $\zeta_0 = \frac{r}{h}$ として與へられるが r は精溜蒸気の濃度 ξ_r 及び蒸発器入口に於ての凝縮液の温度に關係し凝縮温度及び蒸発温度には殆ど無關係である。従つて ζ_0 を支配するものは主として h であり h が小なる程 ζ_0 は大きい。

h は (7) 式及び (1), (2) 式により

$$h = \frac{\xi_r - \xi_a}{\xi_r - \xi_a} i_2 - \frac{\xi_r - \xi_a}{\xi_r - \xi_a} i_{10} + g i_h = s i_2 \dots (12)$$

と表はされる。これより

$$-dh = \frac{\xi_r - \xi_a}{(\xi_r - \xi_a)^2} (i_2 d\xi_r - i_{10} d\xi_a) \dots (13)$$

となるから ξ_r は大なる程、又 ξ_a は小なる程 h は小となる。従つて $\xi_r - \xi_a$ が ζ_0 に大きく影響する。更に又 $-dh$ は分母に $\xi_r - \xi_a$ の項をもつものであるから $\xi_r - \xi_a$ (蒸溜幅 Entzugsbreite) は ζ_0 と密接な關係をもつ。運転試験結果について $\xi_r - \xi_a$ と ζ_0 との關係の一例を示すと第4図の如くであり凝縮温度或は蒸発温度を同程度とするものにつき比較すると (13) 式により表はされる傾向が明かに見られる。 $\xi_r - \xi_a$ が 0.15 位より大きくなれば $\xi_r - \xi_a$ の ζ_0 に及ぼす影響は小さいようである。

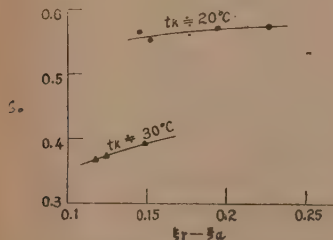


Fig. 4. Relation between $\xi_r - \xi_a$ and ζ_0

ξ_r は蒸発圧力 p_1 と吸収器温度 t_h により定まり所要蒸発温度 t_0 及び吸収器に用ひる冷却水温度により定

まる。 ξ_a は凝縮圧力 p_2 と發生器温度 t_h により定まり冷却水温度と發生器に於ける加熱ガスの温度に關係する。與へられた温度条件に於て ζ_0 を高くするには凝縮器、吸収器の傳熱面積を大きくして p_2, t_h を下げることに並に發生器の傳熱面積を充分にとり t_h を高くすることが必要である。今凝縮器、吸収器は論外として機関排気を熱源とする場合について考へると、排気による加熱の場合には傳熱面の熱通過率は小であるから傳熱量に対して一般に大きな傳熱面が要求される。故に與へられた排気温度に於て t_h を充分高くするには發生器は相当大型のものとなる。一方 ξ_a を小ならしめ t_h を高くすると i_2 は大きくなるから (13) 式により h は大ならしめ ζ_0 を損することになる。これらのことから考へて設計に當つては予想される ξ_r との關係を考へて $\xi_r - \xi_a$ が充分なる程度に大なるだけに t_h を止めるべきである。

又 (12) 式或は (13) 式から明らかな如く i_{10} を大ならしめる程 h を小にし従つて ζ_0 を高め得る。故に熱交換器に充分の容量をもたせることは熱比率を改善する上に極めて有効適切なることに着目すべきである。試験用冷凍機ではこの点に於て充分でなく、これが改善により更に ζ_0 を高め得べきことが期待される。

運転試験成績につき蒸発温度或は凝縮温度を略々等しくするものについて凝縮温度或は蒸発温度と冷凍能力との關係を見ると第5図及び第6図に示す如くである。

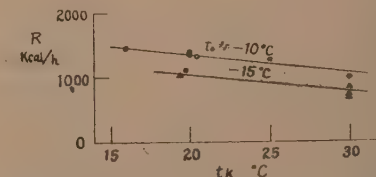


Fig. 5. Effect of Condensing Temperature on Refrigerating Capacity.

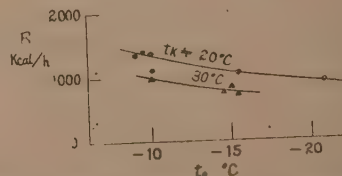


Fig. 6. Effect of Evaporating Temperature on Refrigerating Capacity

吸収式の熱比率も圧縮式の成績係数と同様に凝縮温度が低い程、又蒸発温度が高い程 ζ_0 は大きい。

圧縮式の場合には凝縮温度が高いと成績係数は低く

なるが冷凍能力は余り変らず圧縮所要馬力が著しく大きくなるが吸収式の場合には発生器に與へられる熱量は殆ど変らないから凝縮温度が高くなるとそれに伴ふ ζ_0 の低下に応じて冷凍能力が減じ第5図に見られる如き関係となる。

蒸発温度についても同様にその低下に伴ふ ζ_0 の低下に応じて冷凍能力が減じ第6図の運轉試験成績に示される如くなる。

8. 漁船機関の排気熱を吸収式冷凍機の熱源として利用することについて

運轉試験に於ては発生器の加熱に都市ガスを用ひたがその消費量と発熱量とから計算すると供給された熱量は13,000~14,000 kcal/h となる。併し発生器加熱管入口に於ての燃焼ガスの流量 G 及び温度 t_{g1} 並に吸込む大気の温度 t_a とから計算すると発生器に供給される正味熱量は第2表の Q に表はされる如く8,000~9,500 kcal/h であり約5,000 kcal/h は爐部に於ての熱損失となつてゐる。漁船に取付けられた場合を考へるとこの Q が排気熱量に当るわけである。この Q のうち発生器に於て溶液の加熱蒸発に有効に利用された熱量は第2表の H により表はされる。 $\eta_a = \frac{H}{Q}$ は発生器の熱効率が有り運轉試験成績では同表に示す如く0.24~0.30となつてをり、この値は普通の堅型煙管爐の熱効率に比し著しく低い。これは発生器が小型であることにもよるが又熱絶縁が不充分であつたことにもよるものと考へられる。即ち発生器からの廢ガスの温度から計算すると廢ガスによる熱損失は50~60%なるに對し壁障等からの輻射その他による熱損失は25~35%となつてゐる。

今仮に實際漁船に取付けた場合にも発生器の熱効率がこの運轉試験に於けると同程度であるものとする冷凍機の実際熱比率も亦この運轉試験に於ける成績と同程度であると見てよい。即ち基準温度条件に於ての實際熱比率は第2表の試験番号10, 11, 12, の場合の値即ち $\zeta=0.10$ と見てよいであらう。今漁船機関の制動熱効率を η_0 としその排気熱損失の割合を α とすると機関出力1 HP 即ち640 kcal/h 当りの排気熱量

q kcal/HP・h は

$$q = \frac{640 \alpha}{\eta_0}$$

により與へられる。この排気熱により得られる冷凍能力、即ち機関出力1 HP 当りに得られる冷凍能力を R_1

kcal/h とすると R_1 は

$$R_1 = \zeta q = \frac{640 \zeta \alpha}{\eta_0}$$

となる。冷凍能力を冷凍トンで表はし R_1 Ref. Ton/HP・h とすると R_1 は

$$R_1 = \frac{R_1}{3320} = \frac{0.193 \zeta \alpha}{\eta_0}$$

として與へられる。

燒玉機関に対して $\eta_0=0.18 \sim 0.27$, $\alpha=0.5 \sim 0.35$

ととり基準温度条件に対して $\zeta=0.10$ とれば

$$R_1=0.053 \sim 0.025$$

となり、大体機関出力19~40 HP につき1 Ref. Ton の冷凍能力が得られる。

4 サイクル Diesel 機関に対しては $\eta_0=0.30 \sim 0.35$ $\alpha=0.35 \sim 0.30$ とすると $\zeta=0.10$ に対しては

$$R_1=0.023 \sim 0.016$$

となり、大体45~60 HP につき1 Ref. Ton の冷凍能力が得られることになる。

排気熱による加熱の場合には加熱管面が油煙により汚れることを考へると傳熱面の熱通過率は低く7~9 kcal/m²・°C・h と見なければならぬ。従つて発生器は比較的大型となることは免れない。発生器は機関の消音器を兼ねて取付けることが適當であるから床面積を塞ぐことについては比較的問題はないであらうが傳熱効率を高く且つ構造をコンパクトに設計することが實際問題として大きな課題となる。

尚實際漁船に取付けてその航海状態に於ての運轉試験を行ひ實用性を確めると共に更に實際作業に即して必要な改善を加へることも残された大きな問題である。

要 約

1. 漁船、特に中小漁船にも冷凍機を裝備することを可能ならしめるためその機関からの排気熱を吸収式冷凍機に利用することにつき試験用冷凍機を設計製作し、これについて都市ガスを以て加熱する陸上運轉試験を行つた。試験用冷凍機の構成、各部の要目は第1図及びその附表に示す通りである。

2. 運轉試験成績は第2表並に第4~6図に示す如くである。これに基づき試験用冷凍機の性能につき検討し、これにより漁船機関の排気熱を利用することにより中小漁船が必要とする程度の冷凍能力を充分に得ることが出来ることを明らかにした。

3. 吸収式冷凍機を漁船用として用ひるに当り特に懸念される精溜温度の調節並に動搖する船内に取付けられて発生器内冷媒溶液の液面高さを出来るだけ一定に保つについてそれぞれ自動調節装置を考案しその動作性能につき試験した結果満足すべき成績を収めた。これにより吸収式冷凍機もその操作に特別の注意を要せず圧縮式冷凍機と同様に取扱い連続運轉を行ひ得ることを明らかにした。

この研究に當り試験装置の整備、運轉試験に努力された物理機械科員小林松太郎、迎野雅雄、笠井昭一の諸君に感謝の意を表する。

ひき肉の細かさの測定について (チョッパーの研究)

松本重一郎・相良順一郎・新井とみ子
(東海区水産研究所)

On the Estimation of the Fineness of Chopped Meat (A Study on the Chopper)

Juichiro J. MATSUMOTO, Jun'ichiro SAGARA and Tomiko ARAI

If there is an objective method to determine the grade of fineness of chopped meat, it will be useful for improving the mechanism of chopper. Two methods proposed by the authors were based on a phenomenon that, if the shark meat was shaken vigorously with 1 per cent formalin solution, it gave rise, after thirty minutes standing, to a characteristic pattern composed of three layers: thus a cloudy suspension settled down in the bottom; a mass of tissues floating up near the surface; and a slightly opaque solution looked, as it were the intermediary layer (Fig. 1). Upon examination, the floating one seemed to be made of the structural tissues which have escaped from smashing.

In the first method, measurement of coarseness of tissue, the upper layer was spread over in a Petri's dish, and the number of tissue fibers larger than 5 mm. was reckoned by the aid of a section-paper of 5 mm. unit.

In the second of the tests, suspending method, it has been made use of the fact that the finer the meat is chopped, the less the tissues would float on the surface just as the thicker the sediment became (Fig. 1).

To confirm the validity of these estimations, various kinds of chopping condition were applied independently and/or in combination (Tables 1 and 3). Thus the second method proved to agree with the first one which has come from direct inspection of the tissue and it was found that the volume of bottom would be better chosen for the criterion (Fig. 2). The suspending method, though it was conducted on nothing but an empirical basis, was found to have advantage of the other because of its simplicity.

When the same method was applied to minced squid meat, it brought forth a different pattern from ha of shark meat, though a similar treatment with some modifications may be successful (Table 4).

I. ま え が き

水産製造工業に於てもまた畜産製造工業に於てもチョッパー（肉ひき機）は大きな役割りを占めている。

1954年3月16日受理 東海区水産研究所業績B第141号（印刷費負担）

1952年3月26日 日本水産学会関東支部例会にて口演。

日本機械学会の昭和 26 年度水産機械部門委員会(はちョッパー研究小委員会)によって、はちョッパーを機械工学と製造化学の立場から総合的に研究することを試みた。私たちがこの中に於て主として後者の方を担当したのでこの結果を報告する。

Ⅱ. ひき肉の細かさの測定について

はちョッパーの本質的な役目は魚肉その他の食肉の筋肉組織を細かく切り刻むことであつて、これは「肉をひく機能」とよばれてよいであろう。ひき肉の細かさの測定を計量化することは、はちョッパーの合理的な改良に必要であるから私たちは先ずこれを志し、若干の予備実験によつてえられた落方法を用い、上記小委員会によつて行われた総合実験(主実験と称する)の枠内に於て試用した結果につき、これらの計量化の可能性を検討した。主実験に於ても一定量の落媒に溶出する蛋白量を測定する方法(粘度測定法、化学分析法にて蛋白濃度を定量)を併せ検討したが、結果のよりよかつた2つの方法についてのみ記述する。なお予備実験に於ては 10 号 2 $\frac{1}{4}$ 時の手廻しはちョッパーを用い、実験材料はすべてヨシキリザメ(以下サメと略称、肉を使用した。

(イ) せんの粗さの測定

サメのひき肉 2.5 g. を 30 ml. plankton 洗設管に入れ、10 倍量の 1% formalin 水溶液(0.36% w./v.) を加えて 30 秒間はげしく振つて後静置すると、30 分後には肉は Fig. 1 の如く2層に分れ、中層に一部の

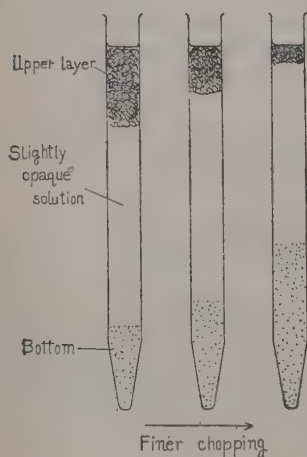


Fig. 1. Characteristic pattern of minced shark meat obtained by suspension method.

蛋白質を溶存した透明な formalin 水溶液の層が残つた。これらの3層を肉眼又は顕微鏡で観察すると、上層には恐らく結締組織と思われる不定長形、不透明の塊りと、筋鞘又は筋せんいと思われる白色半透明の棒状物が、或は単独に、或は平行な束をなして存在し、その間に微細な気泡が吸着していることが見られた。下層は雲状無定形の洗設が大部分を占め、試料ひき肉が細かくなるに従つて上層に見られる棒状物がバラバラになつて浮遊することが多くみられるようになった。この雲状物質は筋細胞から押し出されたその内容物より成ると推定される。要するにこの処理によつて筋肉内の碎き残りの組織構造が上層に集約されたものと認められる。

この上層を採つてその中のせんの大きさの分布を調べれば、試料となつたひき肉の細かさについて直接の手がかりがえられるはずであると考えた。即ち上層をすくい上げて 9~13 cm 直径のシャーレに入れ、薄く拡げたのちシャーレを 10 mm 目の方眼紙にのせ、方眼紙の目を「ふるい」と仮定した場合に、その目にかゝるべき大きさのせんい又はせんの束を針でとり分けその数をよむ。同じように順次に 5 mm 及び 3 mm の方眼紙を用いてそのふるいにかゝるせんの数をよむ。より細いものは速に分離してその一部をとり、1 mm 目の方眼スライドガラス上に於て顕微鏡により同上のよみをとる。

(ロ) 成層法による測定

(イ)の方法を行うときには、Fig. 1 の如く細く碎かれたひき肉に於ける程上層に浮ぶ肉の量は少なくなるに反し、下の落積は大きくなることが経験的に発見された。そこで上下2層の落積を plankton 洗設管の目

粒によってよみとつた。これが果してひき肉の細かさを正しく反映するか否かについては主実験に於て検討した。

Ⅲ. 主 実 験 の 成 績

実験には製造工場の現場にすえ付けられた某社製の 52 号 $6\frac{5}{8}$ 吋の 1 馬力電動式チョッパーを用い、予め目板と刃（やいば）とを組み合せ、空運転によってすり合せをよくした。魚肉はすべてヨシキリザメの冷凍品を使用当日に解凍し、直ちに切身として用いた。pH は 6.6~6.8 であった。

実際の製造工程に於て魚肉は 1~2 回だけチョッパーを通されるだけであるが、之では細かさの比較のために適当な試料を数多くつくることが困難なので、Table 1（第 2 欄）の如くにいろいろの孔径の目板を使い分け、種々のくみ合せを行うことによって細かさの異なる試料ひき肉を多数つくつた。肉は毎回 1.5~4 kg を用い、各回の肉ひき作業中にその前後に偏らぬように注意しつつ 5 ケの試料をとり、成層法では 5 ケずつせんの粗さではその真中の 1 ケの試料をとつて測定を行つた。その結果は Table 1 に示す通りである。（上層中の 10 mm 以上のせんの数は 5 mm 以上の数にくり入れ、下層のせんの粗さについては省略した。）

Table 1. Measurement of the samples chopped under various conditions.

No. of sample	Size of interstices of plate the meat passed through	Number of tissues in upper layer			Volume in suspending method, ml. (averaged from 5 data)	
		> 5 mm.	> 3 mm.	> 1 mm.	upper layer	Bottom
1	2 分	155	502	2662	6.08	7.28
2	2 分-1 分	46	151	2771	5.40	10.62
3	2 分-1 分-7 厘	18	45	1255	4.38	13.52
4	2 分-1 分-7 厘-5 厘	37	187	1883	7.72	8.82
5	1 分	47	141	1176	7.10	8.24
6	1 分-7 厘	36	118	1933	3.66	10.84
7	1 分-7 厘-5 厘	6	35	107	3.07	12.24
8	7 厘	0	6	24	2.88	12.14
9	7 厘-5 厘	1	56	203	1.40	13.16
10	5 厘	40	116	440	2.60	10.18
11	2 分	115	318	2406	4.28	7.76
12	2 分-5 厘	11	86	1346	1.94	10.88

Size of interstices ; 2 分 (bu) = 1/4 inch
 1 分 = 1/8 "
 7 厘 (rin) = 7/64 "
 5 厘 = 5/64 "

Ⅳ. 考 察

(イ) せんの粗さのくらべかた 上述の如くせんの粗さは試料そのものと直接につながるものであるが、各種の方眼けい上でしらべた数のどこをとればせんの粗さを測るのに適当かを判断せねばならない。これを比較する絶対的な基準は与えられていないので、肉が試料として測定されるまでに滞つた目板の孔径についての経歴の上から常識的に肉の細かさの順序を予想し、それと実験値についてえられる順列を比較することによって最も妥当な基準を求めた。目板の組合せについての整理のしかたは Table 3 の如くにし、Table 2 にその一部を示した方法によって比較し、その結果 10 mm 方眼けいによつたばあいと 5 mm

のばあいとの値の和を抵消することが最も妥当であると結論された。試料 No. 4 は順序が狂っているが、後述の通り試料自体の異常さによると考えられる。

それ故今後の研究に於ては 5 mm 目の方眼けいを用い、上層について 5 mm 以上のせんいの数をかぞえればよいことになった。

Table 2. Applicability of the proposed "coarseness of tissue" method.
(The latter half is abridged.)

Sign	Combination	Expected order to coarseness	Order of obtained values of coarseness					
			Upper layer			Bottom		
			> 5 mm.	> 3 mm.	> 1 mm.	> 5 mm.	> 3 mm.	> 1 mm.
A	When the same mass of meat passed through the finer interstices successively	1	1	1	2	1	1	1
		2	2	4	1	2	2	2
		3	4	2	4	4	4	3
		4	3	3	3	3	3	4
E	When fresh meat passed only once through various interstices	1	1	1	1	11	5	5
		11=1	11	11	11	1	10	1
		5	5	5	5	5	11	11
		8	10	10	10	10	5	10
		10	8	8	8	8	8	8

Note: Figures in the body of table show sample number as of Table 1.

Table 3. The order of fineness of meats chopped under various conditions.

Sign	Combination	Expected order of coarseness	Size and sequence of interstices the meat passed through	Order observed		Remarks
				Coarseness (in upper layer)	Suspending method (in bottom)	
A	When the same mass of meat passed through finer interstices successively	1	2分	1	1	No. 4 is inverted
		2	2分-1分	2	4	
		3	2分-1分-7厘	4	2	
		4	2分-1分-7厘-5厘	3	3	
B	"	5	1分	5	5	Normal
		6	1分-7厘	6	6	
		7	1分-7厘-5厘	7	7	
C	"	8	7厘	9	8	No. 9 is inverted
		9	7厘-5厘	8	9	
D	"	11	2分	11	11	Normal
		12	2分-5厘	12	12	
E	When fresh meat passed only once through various interstices	1	2分	1	1	No. 8 is inverted
		11(=1)	2分	11	11	
		5	1分	5	5	
		8	7厘	10	10	
		10	5厘	8	8	

F	When meat passed through 1分 interstices in the last	5	1分	5	5	Normal
		2	2分-1分	2	2	
G	When passed through 7厘 interstices in the last	8	7厘	6	6	No. 8 is inverted
		6	2分-7厘	3	8	
		3	2分-1分-7厘	8	3	
H	When passed through 5厘 interstices in the last	10	5厘	10	4	No. 4 and 9 are inverted
		12	2分-5厘	4	10	
		9	7厘-5厘	12	12	
		7	1分-7厘-5厘	7	7	
		4	2分-1分-7厘-5厘	9	9	

Note: Figures in the body of table show sample number as of Table I.

(ロ) せんの粗さと成層法の関連づけ せんの粗さの測定値と之に先んじて同じ plankton 沈澱管に於てよみとられた成層法の関係を図に示せば Fig. 2 の如くなる。即ち上層の 5mm 以上のせんの数に対し、下層の容積を関連づけたばあい (b) はかなりにより相関関係を示しており、上層容積をとつたばあい

(a) は之に次ぐが、下層中のせんの数をたて軸にとつてもその相関は極めて低い。従つて成層法にて下層の容積を測ることはひき肉の細かさを推定する手引となることが明らかで、その簡易さは測定のかくり反しを容易にするから、却つてせんの粗さの測定にまさる方法となるであらう。

(ハ) とりまとめ Table 1 に示した各種の肉ひきの条件をいろいろな角度から比較することによつて、Table 3 がえられる。こゝに精度の低いこの2種の測定法の絶対値をそのまま用いることは適当でないで、前と同様に相互の順列を比較した。その結果は No. 4, No. 8

及び No. 9 の肉ひき条件のみが順列を乱しており、しかも No. 9 は No. 8 に由来するものであるから、この 12 種の試料の中で 2~3 種が異常を示すに止り、一般にはこの測定法によつてひき肉の細かさを比較することが可能であることが結論された。

(ニ) すり合せについて 実験に用いられたチョッパーはかなり使い古されたものであつたため、一般によりすり合せがえられなかつた。目板と刃とのすり合せの大切なことはたやすく理解されるところであつて、もし全実験に涉つて完全なすり合せがえられていたならば、(ハ) に於て測定の絶対値そのものを系列化することが可能であつたかも知れない。

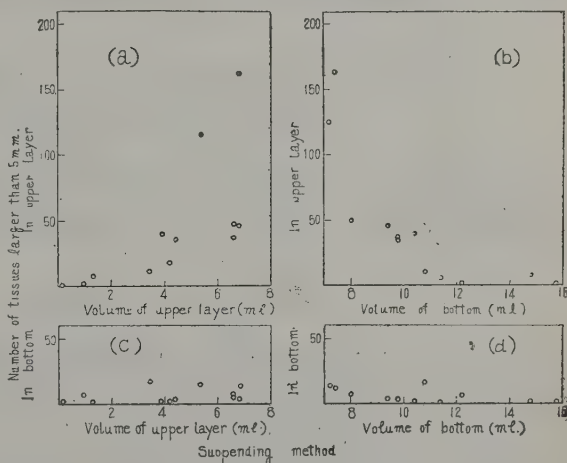


Fig. 2. Parallelism between coarseness of tissue method and suspending method.

Correlation is observed in (a) and (b) respectively but not in (c) and (d).

(木) 成層法の測定値の変動について 成層法における5ケのくりかえしの測定値の間には変動が少くなかった(標準偏差 $s=1.96$ ml)。これはすり合せのよくないことの他に、チョッパーの処理能力に比べ、使用したサメ肉が少なすぎ、運転状態に安定性がなかったためと考えられる。

(へ) 肉温の上昇 肉ひき処理による肉温の上昇は一回の処理について $1.0\sim 3.0^{\circ}\text{C}$ 。であり、肉質の変性に及ぼすえいきようはあまり大きくないらしいことが推定された。

(ト) 魚肉の種類について この実験にはねり製品の原料として重要なものの一つであるサメ肉を用いたが、上記の測定法はあらゆる食肉の種類について妥当するとは限らず、個々のばあいについてはより適当な方法があるはずである。

例えばスルメイカ肉に於て成層法を試みた結果によれば、肉層の分れ方はサメ肉の通りでなく、上方より透明液(上層)、雲状懸濁質(中層)、砕き残りの組織(下層)の順に層をなして静止するのである。この場合の雲状懸濁質(中層)はサメ肉のばあいの下層と同じ様に試料ひき肉が細かい程容積を増し、砕き残りの組織(下層)はサメ肉ののばあいの上層に対応するが如く、試料が細かい程容積が減ることが観察された。後者を2枚のガーゼによって濾別し、化学分析を試みたところでは、ひき肉が細くなると下層中の蛋白質の定量値もまた下層の容積と同じように減少するから、この成層法はイカ肉の場合にも客観的な根拠をもつことが示唆された(Table 4)。

Table 4. Estimation of fineness of chopped squid meat.

Size of interstices the meat passed through	Volume		Amount of protein in the bottom
	Cloudy suspension (middle layer)	Tissues escaped from chopping (bottom)	
1.5分	7.0 ml.	5.0 ml.	83.5 mg. Pr./ml.
7厘	17.8	2.5	21.4

(チ) 機械的諸要因について この実験に於てはこの他に Table 1 に相当する処理のばあいの所要電力、回転数等機械工学的要因についても測定が行われたが、目板の細かさに關して一貫した変化はみられなかった。

Y. 要 約

(イ) ひき肉の細かさを測定するために、(i) 直接的な方法としては単位量のひき肉中にある5mm以上のせいの数をよみ、これを「せいの粗さ」と名付け、(ii) 経験的な簡易法としては10倍量の1% formalin 溶液と共に攪とう静置の後に生ずる雲状沈澱層(Fig.1)の容積をよみ、之を「成層法」と呼び、これら2つの方法による測定値の間に相関関係のあることを知った(Fig.2)。

(ロ) 各種の大きさの孔径の目板をくみ合せることによって12種の細かきのヨシキリザメひき肉を得、これについて2つの測定法が予期の細かさをほぼ反映しうることを示した(Table 3)。

終りにこの研究の施行と発表の機会を与えられた日本機械学会水産機械部門委員会、チョッパー研究小委員会に感謝し、併せて終始御指導をいただいた右田正男先生と上記小委員会の委員長佐々木忠義博士及び委員の諸氏に厚く御礼申し上げる。

なお、この実験は昭和26年5月日魯漁業株式会社久里浜支社に於て行われたものであつて、実験の便宜を図られた同社の御好意に感謝する。

水產物利用及化学

UTILIZATION AND CHEMISTRY
OF AQUATIC PRODUCTS

保藏・變敗要因

Preservation and Cause of Spoilage

魚介肉・蛋白質

Muscles and Proteins of Aquatic Animals

魚油・ビタミン

Fish Oils and Vitamins

水産皮革

Skin and Leather of Aquatic Animals

漁獲直後の処理方法が肉質に及ぼす影響—I ソーダカツヲ筋肉の解糖作用の相違に就て

天野 慶之・尾藤 方通・河端 俊治

(東海区水産研究所)

(予防衛生研究所)

Handling Effect upon Biochemical Change in the Fish
Muscle Immediately after Catch—I.

Difference of Glycolysis in the Frigate Mackerel Killed
by Various Methods

Keishi AMANO, Masamichi BITO and Toshiharu KAWABATA

Difference in the status of glycolytic reaction in the muscle of the frigate mackerel, *Auxis tapeinosoma* (Bleeker), one of the pelagic fish widely distributed in adjacent waters to Japan, was studied immediately after catch. Because it is sometimes very important to secure how to kill fish such as tuna and skipjack hooked up alive, a question which often rises to fishermen operating with pole and line or long line. As yet, very few information have been made available in connection with biochemical change that occurs in the muscle tissue of a fish died of exhaustion long after violent flounce on board to be compared with that of one killed immediately after catch. The purpose of the present study is to find out a suitable method for killing fish in order to improve the quality of fish meat to be brought back by those pelagic fisheries, especially one operated for tuna.

Of three methods applied to the experiment, one was to put the fish to death by thrusting a slender knife into the motor nerve. Let us call the samples killed in this way Group A. They looked like in a sort of syncopal state for next few hours with the muscle showing convulsion at times. The second group of fish, B, were all put to an instant death by beheading which would inevitably cause a great amount of bleeding. The last group, C, were thrown into a hold containing sea water, and left there for several minutes to a struggling death. All the treatments were carried out as soon as the samples were angled up aboard a fishing boat operated off Numazu, Shizuoka Prefecture, during October 23 to 26, 1952.

From the carcasses thus treated, the muscle tissues were sampled out at certain time intervals covering for about 70 hours followed their death. Then the amounts of glycogen, lactic acid, ammonia, amide, and pH value, were determined with each sample as the features of glycolytic reaction of which results are shown in Tables 1 to 7.

Each group of the samples showed an increase in glycogen to some degrees in an hour or two after the death. However, the amount of the increase did not make much difference with each other group killed by different method in spite of an initial amount of glycogen considerable.

1953 年 6 月 1 日受理

東海区水産研究所業績 B 第 118 号, (印刷費負担)

rably varied among them. The highest level of glycogen was maintained in the tissues sample 1 from Group A, followed by Group B, a fact which should be attributed to the potency of ATP remaining in the muscle of Group A. As figures of ATP responsible for preventing glycogen from breakdown indicate in Table 1-1 of section II prepared by Fujimaki and Kojô, ATP-P of Group B retained about 29 mg % even when it was left on standing for four hours. Research on mechanism promoting the reverse reaction to glycogen has to be made in the future.

As for lactic acid, the sample of Group C, died of exhaustion, revealed a sudden raise of the substance at the very start. It diminished a little some 30 minutes later, but then, increased again at a rapid rate. On the Contrary, Group A, killed by the nerve operation, presented lactic acid which remained at a very low level for the first three hours, then rose up gradually. Lactic acid of Group B was situated between the two others, though attended with a comparatively rapid increase. This increasing tendency might be explained in part anaerobic condition in the muscle tissue resulted for fatal bleeding.

Maximal pH value of the muscle of Groups A and B just taken out of the sea registered 6.80 for the white flesh and 6.44 to 6.55 for the dark flesh, although it did not take more than two minutes after fishing to complete pH measurement of the sample. Examined in the same way, pH of the blood ranged from 7.02 to 7.55. The results obtained from pH measurement for different parts of the carcasses are summarized in Table 4.

In consequence of struggling, pH value of the white flesh lowered to 5.70 shortly after catch of Group C. On the other hand, there occurred change, but little, in pH values of the orbital muscle, the buccinator, and the muscles around the pectoral fin, as previously reported by the writers. These parts are supposed to be hardly capable to produce glycolysis as a post-mortem reaction of the fish. After three or four hours' standing, pH of the white muscle of Group C dropped to 5.53 by which time a remarkable amount of lactic acid had been already formed as cited in Table 3. As evident from Table 5, pH value of Group A was not much depleted, since it remained 6.07 to 6.12 after three or four hours' storage, and 6.00 even ten hours later. The relatively high values of pH of Group A were well correlated to a fact that no great amount of lactic acid had been formed yet by that time. In other words, delaying glycolysis should be considered as a factor for retaining pH of this group at such a high level.

Conspicuous difference was noted for ammonia contents between Groups A and C. For the latter had ammonia in an appreciable amount from the beginning just after the death, while the former distinctly low for the first one hour. This unusually high retention of ammonia in Group C may be interpretable with a view that it was likely produced from adenosine monophosphate as a result of adenosine diphosphate being broken down in an emergency of the muscle tissue to keep up ATP as much as possible.

Spectrophotometric determinations of AMP and inosinic acid, of which absorption maxima were 260 m μ and 248 m μ respectively, revealed the presence of the above mentioned reaction as shown in Figure 2 in section II prepared by Fujimaki and Kojô (see p.502). On the basis of these experimental results, it might be concluded that ammonia nitrogen of this fish, when inhabited under natural condition, does not exceed above 5 mg % in the muscle tissue. This figure would be unintentionally agreed with a fact that a minimal dose of ammonia to

provoke toxicaemia in the blood of mammals is about 5 mg %.

In the muscle of Group A, formation of ammonia reached a perceptible amount by the end of duration for 90 minutes after catch, and then kept on decreasing little by little for about five hours. While in case of Group C, ammonia contents stayed low just for the first one hour, but attended with a rapid increase.

It is questionable that such diminution of ammonia as observed in Group A can be explained by a supposition that it would be transferred into amide nitrogen such as glutamine, because amide nitrogen of Group A did not show any increase during the period of decrease of ammonia as seen in Table 5. Problem why amounts of amide nitrogen of Group A are higher than that of Group C will be undertaken in future.

この実験の目的は、漁船上での漁獲直後に於ける魚体の処理方法が以後の肉質の変化にどの程度の影響をもたらすものかの検討を行い、肉質の改善或は鮮度保持上の実際の効果がありとすれば、その範囲を確定したいと云うところに在り、差当つては遠洋鮭の鮮度保持の改良に目標をおいている。哺乳動物筋肉では、死直前の取扱をある程度任意に行うことが出来るので、グリコーゲンの保有量を高めたところで屠殺し、死後の解糖作用を順調に進行させ、pH の降下に伴う腐敗の遅延或は肉色の維持を図り得るとされている。魚類では、漁獲前の魚体の生理的条件を制御することは、一部の養殖魚を除いては勿論不可能の事であるから、若しこのような効果をねらうとすれば、生存状態で捕獲される魚種の、船上にとり揚げられた直後の処理方法以外には望めない訳である。REAY 及 SHWAN²⁾などは、このような Control すら非常に困難であると述べているが、トロールの如き特に漁法が甚しく魚体を疲労させる場合は兎に角、カツヲ、マグロの一本釣なり、延縄の一部生存漁獲物ではある程度の見込は立ち得ると考えられるのである。

魚体の変質は死直後から進展する筋肉、血液、内臓等の酵素的化学的な変化と、それに続く細菌等微生物による変敗との二段階が考えられる訳であるが、それらの相互関係が充分明かでない。魚肉の鮮度低下は、陸上動物肉のそれより遙かに迅速であるとしていながら、その要因を分別して、その範囲を確定した報告は少ない。例えば、死後硬直生起の遅延は死直前の動物の取扱によつて甚しく変動するものであつて、硬直の継続、解除乃至はそれ以後の変質に当然何らかの影響を及ぼす筈であるが、魚体に就ての処理の相違による生化学的変化の程度が整理されていない為に、肉質保持方法の改善について、実用上の效果の有無すら確立されていない現状*である。

魚肉の解糖作用の研究は MACLEOD 及 SIMPSON,³⁾ MACPHERSON,⁴⁾ SHARP⁵⁾ らの報告をはじめ、安藤、佐久間、萩野、⁶⁾ 山田、新聞、⁷⁾ 山田、新聞、鈴木、⁸⁾ 山田⁹⁾ 氏等の実験がある。これらの中で 3)―5) の内容は REAY ら²⁾ も批評しているように、学問的興味から魚肉中のグリコーゲン、乳酸、pH などを測定した程度であつて、処理方法の相違による実際上の効果にまでは触れていない。安藤氏らの実験はコヒを使い、即殺したものや運動による疲労死のものとを比較し、8~9°C の放置温度で、即殺魚は 43 時間後に硬直に入つたのに反し、疲労死の魚体では 24 時間で既に硬直に達したことが観察され、硬直期までの間のグリコーゲンの減量及乳酸の生成は前者の方に変化が著しく、後者では増減が少いことを認めている。又山田氏らはサメ、アジ、サバ等を実験材料として漁獲後短時間内の筋肉の生化学的研究を行い、サメの場合では延縄漁獲物のもの（ネコサメ）は底曳漁獲によるもの（オシサメ）に比較して、乳酸生成の最高期に達する時間が遅いことを見、更に大謀網漁獲によるアジでは、乳酸生成の様相がサメと略々同様であり、一本釣のサバの場合はアジ、サメより乳酸生成量が少く、その相違は漁法に基くものであろうと説明されているが、これらの試料はいずれも死に至るまでの経過が明かでないで、その考え方が妥当であるかどうか判定し得ない。

* 例えば鮭漁業では氷蔵前の予備冷却が推奨されているが、その実際上の効果は明かにされていない。

又、同氏は酸性可溶性有機磷酸をサバ骨格筋について定量し、アデニールピロリン酸が死後数時間後に急増、その後更に 10 時間ほどで減少し、それと対応しアムモニアの増量している点などを指摘し、PARNAS の所説との合致に触れている。しかし乍ら、この実験では、筋肉は細切して水又は磷酸塩溶液に懸濁して放置されているので、その時間的変化が通常の魚体内で進行するそれと同一意義を有するかどうか疑問の余地なしとしない。又、アマイド態窒素の定量値からアムモニアの減少する時期が、アマイド態窒素の増量期と一致することを述べ、恐らくグルタミン酸にアムモニアが受納されるのであろうとの推定を下しているが、その時期のアデニールピロリン酸の量が全く減少しているので、実験結果が上記の推定を裏付けているかどうか吟味が必要が残されている。なお、放置温度が記載されていないので、乳酸生成量の順位がサメ、アジ、サバとなつていても、それが魚種特有の値であるかどうかは不明であり、その儘、底棲魚と洄游魚との比較にはなり難いと考えられる。これら結果は要するに漁法、試料魚体の致死条件、試料採取方法、実験方法等の諸要因が交錯しているために、われわれの目的とする死後変化の詳細が充分の意義づけを以て律し難い憾みがある訳である。

筆者らは、これらの多くの研究経験に省みて、実験者が直接漁場で生存状態の試料魚の捕獲を行い、以後の取扱処理に人為的な変更を加えることによつて、疲労なり、苦悶なりが実質的に解糖反応の上で、どの範囲の相違を招来するかを先ず明かにする方針をとつた。勿論、実施後に処理、試料採取方法の詳細についてなお検討を加うべき多くの点を見出し、今後改良する必要があるが、一応第 1 回の実験成績を得たので茲に報告する次第である。

実 験 方 法

1 試料魚及漁法の選定

マゴロ類についての直接の実験は、望ましい事ではあるが所要日数並に経費の点で困難を伴うので、同じサバ科の中から比較的容易に生存状態で入手出来るソーダカツヲを選んだ。但し、この魚は、体重が比較的小いので、魚体から筋肉の均質な部分を連続的に採取するには不適当であることを免れない。魚種を選ぶことは、此の場合直ちに漁法をも選定した結果となつたのであるが、大謀網より一本釣を選んだ理由は、船上に引揚げられるまでに魚体が受ける激動がより小さい点に留意したからである。

実験は 1952 年 10 月 24~25 日の 3 日間、沼津市我入道地先、距岸約 2000 米の海面で、塩蔵シラスを餌料とする一本釣で、ソーダカツヲを釣り上げ、直ちに船上で試料採取を行つたものである。船は約 2 トンの発動機船で、1~2 名の船頭に操縦と漁場の選定を依頼し、主に午前 7 時~10 時の間に漁獲した。魚種は地方名でウヅワと呼ばれるマルソーダ、*Auxis tapinosoma* (BLEEKER) で、ヒラソーダも、*A. hira* KISHINOYE も混獲されたが、実験には前者を用いている。体重は略々一定で約 300 g であつた。

Ⅱ 魚体の処理方法

漁獲直後の魚体の激しい運動、苦悶等を経過したものと、そのような経歴が全くないものとを區別するために次の 3 区を設けた。

1. 延髓刺殺区

釣り上げた瞬間、直ちに魚体を抑えて、延髓にメスで突刺したものと。この方法で魚は直ちに運動を停止する。血液の流出は殆どないが、放置中、軽く筋肉を動かすことがあり、掻痒のように感ぜられる。

2. 断頭区

釣り上げた瞬間、直ちに庖刀で頭部を切落したものと。魚は直ちに運動を停止するが血液の流出は甚しい。切口を海水で洗うような操作は行わない。

3. 苦悶死区

釣り上げたのち、船上で死ぬまで暴れるに任せて放置したものと。これは魚の背が少々露出する程度の海水

を張った船底の筐内（容易に手の届く程度）に放つた。換水は行わず、約 10 分で魚体は死に至る。甲板上空気で暴れたのも死んだ魚体*は用いていないが、このような区も、鯖漁業の実際を考慮すると設ける可きであつたと考える。又、延縄漁獲の際の死魚に相当する区として、釣り上げた魚を直ちに約 10 米の釣糸に海で吊し、再び海中に投じて制限範囲を游泳せしめつゝ發死させる方法も試みたが、試料採取の余裕がなく中止せざるを得なかつた。

III 試料採取方法

上述したように魚体重は 300 g 前後であるから、解糖反応の時間的経過を追跡するためには、夫々の時間に於て魚体の異なる部分を採取せざるを得ず、従つて各成分の部位別の変動が大である場合は実験結果の討論に堪えぬこととなるので、長時間放置の場合は同一区で 4 尾の魚から同時に採取を行い、この影響を除くことにつとめたが、なほ若干吟味の余地がある。肉は第 1 図に示す順序で、夫々の部位から解剖鋏で切り取り、皮、血合を除いて一定量宛、上皿天秤**で秤取し、実験目的に応じた処理を行つた。魚体放置温度は気温であつて 18~20°C である。

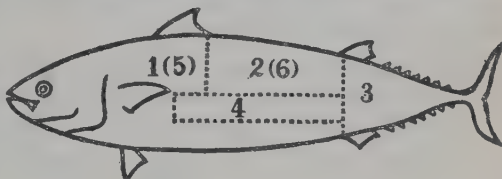


Fig 1. Localities where muscles were taken. Digits, 1 to (6) indicate where muscles were taken in that order, referring to these in the column of locality examined of Table 2. These enclosed in the parentheses shown the opposite side of a corresponding part.

IV 分析方法

1. グリコーゲン

筋肉をメスで切取つたのち、乳鉢で細砕することなく、その儘直ちに上皿天秤で 2.0 g を秤取、これを予じめ 30 % KOH 5 cc を容れた中瓶試験管 (50 cc) に投入、アルコール・ランプ上で加熱、攪拌しつゝ肉片を溶解せしめたのち、エタノール 20 cc を加えよく振盪して沈澱を形成せしめる。こゝまでを船上で行い、以後の分析は常法に従つて、3~4 日後に定量を終了した。

3. 乳酸

肉を乳鉢で細砕、50 g を秤取、大型試験管 (100 cc) に入れ予め冷却した 5 % 三塩化醋酸 25 cc を加え直ちに試験管を碎水中に立て充分冷却しつゝ攪拌、試薬の浸透を完全にした。こゝまでを船上で実施、約 3 時間後に現地の実験室（東京水大沼津実習場）で濾過を行い、濾液 5 cc に 20 % 硫酸銅 2 cc、石灰乳液 5 cc を加えたのち、水を充して 50 cc とし除糖を行い、濾過し、濾液を実験室に持帰り、常法に従つて分析し、分析に供するまでの濾液は -15~-17°C の凍室に保存した。

4. アムモニア

乳酸と同じ三塩化醋酸濾液 5 cc に就て通気法で全揮発性塩基窒素を定量し、第 5 表の結果を除いては、この値をアムモニアとして表現した。受溜は沃度酸加里含有 N 100 硫酸を用い、5 % 沃度加里を加え、1 % 碳酸钠液を指示薬として N 100 次亜硫酸ソーダで滴定、アムモニア窒素を算出した。第 5 表に掲げたアムモニア***は CONWAY Unit を用い、内室に N/100 硫酸 1 cc 及水 1 cc、外室に濾液 1 cc 及飽和炭酸加里 1 cc を加え、密閉後 26°C で 100 分間拡散後、内室より 1 cc をピペットで採取、之に水 10 cc を加え、NESSLER 試薬 0.4 cc を加え、30 分後に COLEMAN 比色計にて、420 mμ で比色測定を行つている。

* Anoxemia の例としては水中で死ぬ場合よりはその影響が大であらう事を予測せしめる。

** ぐれの多い船上では、これ以上の精度の天秤は使用出来ない。容器、試薬等を予め秤量しておき、検体は秤量することなく、投入する方法も場合によつては有効であるが、こゝでは採用していない。

*** このアムモニア測定吟味の吟味は河端によつて別に報告の予定である。

5. アマイド態窒素

アミノニアと同じ三塩化醋酸濃液 2 cc に 0.2 cc の 50 % 硫酸を加え、5 分間沸騰浴中で加熱、50 % 苛性ソーダで中和後、10 cc の定容とし、その 1 cc に就て上記 CONWAY 法により、全アミノニア態窒素を測定し、この値より前項のアミノニア態窒素を控除した値を以て、アマイド態窒素とした。

実験結果

1 魚体温の測定結果

釣り上げた魚体の肛門から棒状水銀寒暖計を挿入し、水銀槽の先端が略々魚体中央部の背骨附近に達するようにして測つた魚体温は第 1 表の如くである。この時の気温は 16°C、海水温 20°C で、測定は午前 8 時 25 分から約 50 分間に亘つて行つた。

Table 1. Temperature of frigate mackerel died after struggling on deck.

Sample Number	Body length cm	Time elapsed after hooking				
		1 min	3 min	8 min	20 min	45 min
		°C	°C	°C	°C	°C
1	26.5	31.0	29.0	28.0	26.0	24.0
2	29.0	28.5	—	—	—	—
3	30.0	27.5	—	—	—	—
4	27.0	29.0	—	—	—	—

この結果から明かなように、魚体は苦悶中に約 10°C に近い体温上昇を示すことがわかる。但し、延髄刺殺或は断頭の如き即殺した魚体温を測つていないのでその比較は出来ないが、このような温度上昇が筋肉中の生化学的反應を強めるに役立つだろうことは想像される。

II 断頭による放血の効果

魚体からその頭部を切断する際、放血が行われることは上述したが、処死後約 3 時間経たず魚体につき皮膚をメスで丁寧に剥き取り、皮下の毛細管中の血液の存否をしらべた結果、頭部を除く苦悶死のものでは末端にまで血液の残留が認められたが、断頭のものでは、この血管中の血液は全く見られず、この処理によつて、かなり完全に脱血されたものと想像される。

III 硬直状態の観察

苦悶死型の魚体では、それが空気で死んでも、船底の水槽中で死んでも、10～20 分位の短時間で硬直に入る。ところが、断頭或は延髄刺殺の場合では、数時間後に於ても、硬直らしい状態にならない。特に後者に於て、その傾向が著しく、釣り上げて 4 時間後になお筋肉が運動し、魚体がかく跳ねるのを観察し得た。これは一種の仮死状態とも称すべきもので、適当な殺し方を考案すれば、漁船上、殊に南方海域での船上処理に有効だろうと考える。少くとも、硬直に入るまでの間は、腐敗の進行は起り難いのであるから、海水温、気温ともに高い地方での漁獲物の処理に際しては、氷藏その他の処理までに起り得べき変敗を回避するための時間を稼ぐことが可能であろう。

なほ、正確な記録は今後整備したいと考えているが、延髄刺殺区、硬直状態は、苦悶死区とそれ程、顕著でないように見受けられた。又、筋肉の状態も、苦悶死区に比較して、透明感に富み、粘潤であり、たとえば乳鉢中で、すり潰さうとしても、塊状となつて、容易につぶし得ず、凍結した場合も、筋肉と骨との分離が鮮やかに行われ、普通の肉では観察し得ないような特色がみとめられた。pH が相当時間降下しない点からも、上述の現象は一部理解し得られないことではないが、なお研究の対象として興味がある。

IV 魚体部位別による各成分の変動

延髄刺殺による魚体1尾を用いての漁獲直後と同5時間後のグリコーゲン、乳酸、アムモニア量を分析した結果は第2表の如くである。

Table 2. Amount of glycogen, lactic acid and ammonia in different parts of a frigate mackerel of which motor nerve has been punctured immediately after catch (mg %)

Number of locality examined	Locality examined	Glycogen in		Lactic acid in		Ammonia in	
		0 hr	5 hrs	0 hr	5 hrs	0 hr	5 hrs
1	Back muscle (anterior)	320	100	210	775	5.5	11.7
2	Back muscle (posterior)	650	180	430	910	6.4	9.8
3	Tail muscle	560	560	270	775	4.1	5.1
4	Side muscle	410	250	330	950	3.7	14.0

Remarks: Digits, 1 to 4, refer to these of Fig 1.

Dark muscle were thoroughly removed in all samples.

第2表の結果によると部位別の差異が存在することが分かるが、0時間にグリコーゲンが多く乳酸が少く、5時間には、グリコーゲンが減少して乳酸が増加することは確かである。唯、尾部のグリコーゲン量が5時間後にもあまり変化のない事が問題であるが、酸可溶性有機磷では、魚体部位別の変動が少く、結果も出されているので、一応、部位別の影響は少ないものとして、以下の分析値を取扱いたい。又、延髄刺殺の場合は後述するような理由によつてグリコーゲンの分解が遅れるから、5時間位の数値が高いことも有得ないとは云えない。又、0時間のアムモニア量が少いことも、この処理方法の特色である。

Ⅴ 死後短時間に於ける変化

上に掲げた三処理区の死後8時間以内の各成分の分析結果は第3表の通りである。

1. グリコーゲンの消長

表によるとグリコーゲンの保有量の最も多いのは延髄刺殺区で、断頭区之に次ぎ、苦悶死区は最も少い。苦悶死の場合、減少が甚しいのは死に至るまでの激動による損耗と考えると差支えないと思うが、延髄刺殺と断頭との間にこのような差が伴うかどうかはなお吟味される必要がある。断頭区に就ての藤巻氏らの結果によると、ATP-Pの保有が0時間に於て52.8 mg %, 4時間後に於てすらなお28.7 mg % であるから、これらの区に於てグリコーゲンの分解が延期されている事実がよく理解出来る。これに反して苦悶死区ではATP減量が激しく死直後で断頭区の1/3に過ぎない。(501頁参照) 延髄刺殺の筋肉で880 mg % の実測値が得られたことは、予測される事実には違いないが、重要であろう。これによつて、マグロ、カツヲ等の生活時の筋肉グリコーゲンが約1000 mg % のレベルにあることが推定し得る。

次に注意する可きことは、死後1時間半乃至2時間で、グリコーゲンの増量が認められることである。この現象は三区共通に存在するし、一応再成と見做してよいであろう。当初の絶対量には互らぬ相違はあるが増加量は280~390 mg % で、特に苦悶死区に少いとも考え難いので、この再合成に關与する酵素系と、魚体の致死条件との關係は追求される価値がある。

2. 乳酸の消長

死直後の乳酸量は苦悶死区に最も多く30分後には一旦減少するが、結局短時間のうちに高い数値にまで到達している。この場合、1000 mg % に達するのが、3時間半位である。死後30分位で乳酸が減少する傾向は程度の相違はあるにしても、どの区でも認められるのは、グリコーゲンの再成の場合と相似である。その中で、苦悶死区の以後の乳酸の上昇が阻止されずに早期に極大に達するのは、逆の解糖反応の能力が弱ま

Table 3. Changes in amount of glycogen, lactic acid and ammonia in muscle of the three groups at 18~20 °C (mg %)

Group A Fish of which motor nerve has been punctured by knife immediately after catch.

Time elapsed hour	0	0.30	1.30	2.45	4.45	7.45
Glycogen	600	570	880	490	600	350
Lactic acid	270	210	200	240	430	520
Ammonia	3.1	8.2	16.8	7.4	5.4	11.5

Group B Fish decapitated immediately after catch.

Time elapsed hour	0	0.30	1.00	3.00	5.00	7.00
Glycogen	340	200	730	200	240	100
Lactic acid	440	400	520	800	910	920
Ammonia	4.6	5.9	8.0	8.4	18.2	16.9

Group C Fish died after struggling in a hold containing sea water.

Time elapsed hour	0	0.30	1.00	3.00	5.00	7.00
Glycogen	110	250	380	40	60	50
Lactic acid	900	590	620	960	1260	1280
Ammonia	11.2	11.1	5.1	17.0	21.3	22.4

つている事があり、生化学的な意味での死がより早く到来しているとも見られるだろう。従つて、乳酸生成量による死後経過時間の推定法の如きは、その動物の死に至るまでの状況の資料なしには、無意義であると考えられる。又、山田氏らが、水或は磷酸塩溶液中での筋肉懸濁物でみとめたような十数時間後に於ける減少は見出し得なかつた。

3. pH の消長

断頭区と苦悶死区との魚体各部との pH 測定結果は第 4 表に掲げた。これによると、断頭区で釣り上げてから 1~2 分内に測定した、血合を含まない肉の pH は 6.80 前後で、血液のそれと比べると、0.20~0.75 の差がある。従つて、海中を游泳している時の筋肉の pH が 6.80 以上のことも想像されないではないが、これ以上測定までの時間を短縮することが事実上不可能なので、何とも云えない。

僅か 10 分程度の苦悶によつて、正肉の pH は 5.71, 5.90 等の低い値となり、3~4 時間後には 5.53 程度に降下するが、この結果はこの区の乳酸生成量が、3~5 時間で 1000 mg % を越える事実とよく一致している。これに反して延髄刺殺区では pH の減少は小さく、3~4 時間後でも、なお 6.07~6.12 であり、11 時間後ですら 6.00 を保ち、その乳酸生成量とよく対応していると云える。

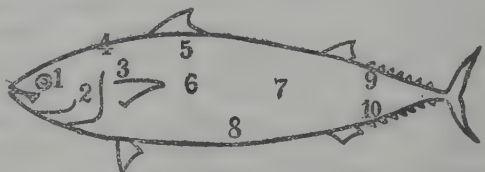


Fig 2. Localities where pH samples were taken. Digits, 1 to 10, correspond to these in the column of locality examined of Table 4.

部位別の差異に就ては、既報したと同様に、捕獲直後に於ても、動眼筋肉、鰓蓋部分の筋肉、鰓蓋基部筋肉等が pH 値が高く、しかも此等の位置では苦悶による変化が認め難いことが、あらためて注目される。即ち、これらの部位の筋肉では血合肉と共に解糖反応が微弱であつて、それは又、これらの部分の生理的機能と

Table 4. pH values of different parts in frigate mackerel immediately after catch

Treatment	Died instantly by decapitation		Died after struggling	
	1	2	1	2
Sample number				
Locality examined				
Orbital muscle ¹	6.78	6.68	6.70	6.90
Buccinator ²	6.82	6.91	6.48	6.80
Muscle around pectoral fin ³	7.02	6.60	6.63	6.48
Neck meat ⁴	6.65	6.51	6.07	6.13
White muscle ⁵	6.81	6.83	5.71	5.90
Dark muscle ⁶	6.55	6.44	6.28	6.40
Dark muscle ⁷	6.47	6.48	6.50	6.29
Ventral muscle ⁸	6.59	6.47	6.01	6.08
Tail meat (upper) ⁹	6.82	6.80	5.92	5.90
Tail meat (lower) ¹⁰	6.80	6.88	6.20	5.98
Milt	—	6.75	—	—
Liver	—	6.93	—	—
Spleen	—	6.85	—	—
Pyloric coeca	—	6.95	—	—
Stomach wall	—	7.85	—	—
Stomach content	—	6.32	—	—
Heart	—	6.15	—	—
Blood *	7.02	7.21	7.55	7.24

Remarks: Digits, 1 to 10, in the column of locality examined correspond to these in Fig. 2.

*Blood were taken from instantly decapitated fishes only.

つて、短時間のうちに変化するのであつて、増量はあくまでも第二次的なものと結論される。然し乍ら、その生成には全く細菌の脱アミノ作用は関与していないのであるから、アムモニアによる魚肉鮮度判定が場合によつては無意義であるとする既報の見解は支持されてよいと思う。又、生存時のアムモニア量が 5 mg % 以下であろうとするこの推定数字が偶々哺乳動物で得られている血中のアムモニアの致死濃度限界と一致した形とはなつたが、硬骨魚類のように、窒素排泄の最終形がアムモニアであるものが果してこの濃度で障害を受けるかどうかは問題であつて、他の研究に俟つ可きであらう。

次に興味ある現象は死後経過中のアムモニアの減少である。延髄刺激区では処理を行つてより 1 時間半にかけてアムモニアの昇がみとめられて、以後減少してそのまま 8 時間までは低位を保ち、再び漸増する。苦悶死区では減少期は 1 時間後にあるだけで、以後は乳酸の増加と平行して短時間で 20 mg % に達している。いずれにしても、アムモニアの減少の起るのは事実と見てよいであらう。このような消失アムモニアの行方は、例えば山田氏の述べているようなグルタミンへの移行であらうか。第 5 表は両区に就てのアムモニア、アミドの定量結果であるが、この表で一応アムモニア減少期と見られる延髄刺激区の約 9 時間までのアミドは殆ど増加していないのである。グルタミン形成のためには、又 ATP の参加が必須であるが、4 時間後では未だかなりの ATP 残存がみとめられるのであるから、その形成が行われてもよい筈であるにも不尙得られた成績ではアミド産生素に見る可き増量がない。少くともこの窒素が 5 mg % の位で増加しないと

関連あるものと想像される。

内臓の pH も一般に高い値を示すが、断頭区漁獲直後では胃壁の値を除いては、筋肉のそれとあまり相違はみとめられない。

4. アムモニア並にアミドの消長

アムモニアの変化は延髄刺激区と苦悶死区とは対蹠的である。死後短時間内のアムモニア生成は ATP 分解による AMP に由来すると見て大過ないであらう。藤巻氏の測定結果からも苦悶死区に於ける AMP 量は 4 時間後にはじめの略々倍量に達して居り、イノシン酸を代表する 248 m μ の吸光値も、断頭区のそれと比較して遙かに大であるから、死に至るまでの魚体の激動によつて、アムモニアが筋肉中に増加することは確実と考えられる。(502 頁参照) アムモニアの測定値については、試料調製が磨砕操作を経ていたので問題はあろうが、一応これらの成績から、生存時には 5 mg % 以下であらうと云う推定が成立ち、これが漁獲条件乃至は漁獲直後の処理方法によ

Table 5. Changes in amount of ammonia and amide nitrogen in muscles of the two groups during storage at 18~20° C (mg %)

Group A Fish of which motor nerve has been punctured by knife.

Time elapsed	2.35	3.05	4.05	5.00	8.50	11.20
Ammonia nitrogen	12.8	10.4	11.2	15.0	22.6	26.3
Amide nitrogen	5.5	4.2	4.5	5.3	5.4	1.7
pH	6.18	6.07	6.12	6.13	—	6.00

Group B Fish died after struggling on deck.

Time elapsed	2.35	3.05	4.05	5.00	8.50	11.20
Ammonia nitrogen	22.6	22.9	23.6	20.8	22.6	27.5
Amide nitrogen	3.3	2.0	2.4	2.5	3.2	4.2
pH	5.70	5.53	5.60	5.58	—	5.73

グルタミンへの転換で説明することが困難であるので、この点は更に追試を重ねた上で、論定したい。又、同処理区を比較すると、苦悶死区にアマイドが少いのであるが、その減少が激動による苦悶に基くものかどうかも、更に精しくしらべたいと考える。

Ⅵ 死後長時間に於ける変化

死後短時間内に起る筋肉中の生化学的変化の相違が更に放置時間を延長した場合どのような経過を辿るかを知らるために、延髄刺殺区と苦悶死区につき、各4検体宛、乳酸及びアムモニアの分析を行った結果が、第6, 7表である。

第6表の数値は変動はあるにしても、当初アムモニア、乳酸共に少い点、第3表に得られた成績と同様であつて、その確認と云うことが出来よう。乳酸量が1000 mg % に達するのは約10時間、1300 mg % に達するのは約20時間と見てよいであろう。50時間以後の減少は腐敗に基くものと考えられる。

これに反して、第7表の苦悶死区では、アムモニア、乳酸共にはじめから増量して居り、乳酸量1000 mg % は既に5時間以内に到達している点第3表の試料ともよく一致し、1500 mg % は約10時間であるから、これに比べると延髄刺殺区の解糖作用は略々2倍延長されていることがわかる。極大値には両区とも差

Table 6. Changes in amount of ammonia, lactic acid and pH value in muscle of motor nerve punctured group during storage at 18~20° C (mg %)

Time elapsed	0	3.00	9.30	22.30	34.30	52.30	77.30
Ammonia {	1	—	—	—	19.1	27.6	—
	2	9.4	10.1	12.7	—	22.9	—
	3	4.4	4.8	11.9	20.3	21.1	—
	4	11.0	9.3	14.4	18.9	15.9	—
Lactic acid {	1	640	575	990	1260	1120	1390
	2	560	790	1100	1580	1390	1200
	3	320	530	1230	1270	1200	1150
	4	430	470	990	1390	1500	1140
pH {	1	—	—	—	5.81	5.95	6.55
	2	—	—	—	5.60	5.53	6.00
	3	—	—	—	5.73	5.78	6.10
	4	—	—	—	5.78	5.81	6.38

Remarks: Sample was timely taken in the order of number marked in Fig. 1 Volatile nitrogen is expressed as ammonia.

Table 7. Changes in amount of ammonia, lactic acid and pH value in muscles of fishes died after struggling during storage at 18~20° C (mg %)

Time elapsed	5	13.00	23.00	35.00	53.00	78.30	
Ammonia {	1	21.0	17.2	24.2	16.3	27.7	30.5
	2	30.0	17.8	16.3	20.4	24.7	15.9
	3	17.8	17.3	17.6	13.7	23.0	41.6
	4	10.3	13.9	11.0	13.7	21.8	—
Lactic acid {	1	1120	1470	1260	1310	1430	1180
	2	1190	1440	1420	1400	1270	1200
	3	1300	1440	1280	1480	1270	1390
	4	1040	1420	1300	1230	1260	1200
pH {	1	—	—	—	5.84	5.86	6.09
	2	—	—	—	5.73	5.71	6.12
	3	—	—	—	5.64	5.71	5.95
	4	—	—	—	5.70	6.03	5.96

Remarks: Sample was timely taken in the order of number marked in Fig. 1. Volatile nitrogen is expressed as ammonia.

違はないのであるから、結局到達時間が異ると見做してよいと思う。設備の關係で、放置中の前半の pH を測定していないが、35 時間以後の測定値を見ても、特に両区の間には差が認め難いから、陸上動物で云われる死前の激動が結局 pH に差を生ずると云う現象は起りにくいようである。又、乳酸の絶対量が 1400 mg % の高い値に測定されている点、問題があるが、分析法は一応吟味してあるので、他の要因について検討している。又、53 時間後のアムモニア量についても、両区の間には差はみとめられない。然し、長時間放置後の試料は、腐敗の難易を判定する目的には、適当でなかつた点もあるので、この点は次の機会に確める積りである。

摘 要

1. 1 本釣による漁獲直後のソーダカツラを、延髄刺殺、断頭、苦悶の三種の方法で殺し、18~20° C に於ける筋肉の死後変化を観察した。

2. 苦悶により魚体温は約 10° C の上昇を見る。

3. 死後硬直の開始時間は苦悶死による魚体が遙かに早く、延髄刺殺では延長される。

4. 死後一定時間に、いずれの処理法によつても、筋肉がグリコーゲンの再成がみとめられたが、グリコーゲンの減少は苦悶死が最も速く、延髄刺殺が比較的長時間これを保有する。

5. グリコーゲンと関連して、乳酸は苦悶死が早く最大値に達し、反対に延髄刺殺では緩徐に増加する。但し、両区とも、その最大値は略々に一定である。

6. 筋肉の pH はその乳酸生成量とよく一致している。又、動眼筋肉、鰓蓋肉、胸鰭附近筋肉等の pH が魚体の履歴に關係なく高い値を示すことは既報の結果と同様である。この外、釣り上げた直後の血液その他各種臓器の pH 測定値を示した。

7. アムモニアは死後数時間以内に著しい増減を示す。延髄刺殺では 0 時間に少く、1~2 時間で最大に達し、以後減少し、苦悶死では、0 時間に稍多く、1 時間で減少、以後急増し、結局、腐敗開始前のアムモニア量は苦悶死区に多く 20 mg % 以上に達する。

8. アマイドは苦悶死に少く、延髄刺殺に多い。後者に見られる死後 3~5 時間のアムモニアの減少がアマイドへの転移と認定するためには、アマイドの増減が少な過ぎる。

9. アムモニアの母体は一応 AMP と推定される。

10. 三種の処理方法による解糖反応の相違は、グリコーゲン、乳酸、アミノニアに関する限り、反応生母の遅速と云うことで解釈出来るのであろう。又、延髄刺激区の解糖作用は、苦悶死区の略々2倍延長されると見てよいであらう。

本研究に就て種々御助言を賜つた右田博士に感謝の意を表する。又、実験結果について御熱心な討議なして頂いた藤巻正生氏、須山三千三氏に御礼申上げる。なお、現地実験に際し、多大の後便宜を与えられた東京水産大学川口教授、鈴木講師に深謝する。

文 献

1. E. C. BATE-SMITH: *Advances in Food Research*, vol. 1, 1~39, (1948).
2. G. A. REAY and J. M. SHEWAN: *Advances in Food Research*, vol 2, 343~398, (1949).
3. J. J. R. MACLEOD and W. W. SIMPSON: *Contrib. Can. Biol. Fish. N. S.* 3, 439~456, (1927).
4. N. I. MAOPHERSON: *Biochem. J.* 26, 80~87, (1932).
5. J. G. SHARP: *Proc. Ror. Soc. London B.* 114, 506~512, (1934).
6. 安藤貞, 佐久間今朝四, 萩野珍吉: *日水会誌*, 8, 23~26, (1939).
7. 山田紀作, 新聞彌一郎: *日水会誌*, 14, 23~26, (1948).
8. 山田紀作, 新聞彌一郎, 鈴木たね子: *日水会誌*, 14, 41~43, (1948).
9. 山田紀作: *日水会誌*, 14, 44~47, (1948).

冷凍メカジキの緑変現象に関する研究—Ⅱ.

緑変の発生要因に就て

天野 慶之・富谷 章子

(東海区水産研究所)

Studies on the Green Discoloration of Frozen Sword Fish—Ⅱ.

Some Experiments on the Cause of the Discoloration

Keishi AMANO and Fumiko TOMIYA

(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, Tokyo)

The problem of green discoloration in frozen meat of sword fish has drawn much attentions among frozen food packers in this country for recent several years. In the previous paper¹⁾ (1950) the presence of isovaleric acid in a green part of the meat was noted as a component of disagreeable smell resembling that of foul cheese.

The purposes of the present work are to ascertain what is the relation between occurrence of green meat and freshness of raw muscle and whether or not the green pigment is identical to that of *Pseudomonas fluorescens*. It is hoped that the latter of the questions may be answered by throwing light on biochemical agencies, if any, responsible for giving rise the discoloration.

The discoloration takes place just beneath the ventral and lateral sides of the skin and often in the abdominal cavity (Figs. 1—4). It is frequently experienced that formation of the green meat is likely promoted when the presence of the blood or dark flesh is remarkable in the adjacent muscles. It can be also pointed out that the discoloration tends to spread to a certain extent during the first two weeks of storage with temperature kept below -15°C ., but no more after that period. The results of comparative examination showed that the green part was almost in an early stage of decomposition as compared with a normal part of the meat. The amount of iron contained in the green meat was rather higher than that of normal one (Table 1).

The green pigment can not be extracted with organic solvents such as ethanol, methanol, buthanol, benzol, ether, and is only soluble in water. The absorption spectrum of this pigment indicates their maximum point at the wave length of 418 milimicrons and differ distinctly from that of the pigment produced in the cultivation of *Pseudomonas fluorescens*. Furthermore, the green pigment does not show fluorescence under ultra-violet ray. Intensity of the color is neither reduced by addition of acid until pH value of the medium lowers to 4.0 or below, nor recovered when alkali is added to this acidified solution in an attempt at reversing the reaction toward alkaline side.

On the contrary, the pigment of *Pseudomonas fluorescens* fades out readily when pH of the medium is adjusted under 6.2. It is as well possible to let the color turn back completely as if to behave as an acid base indicator whenever pH is exceeded above 6.2 by addition of alkali (Table 8).

Since about 1 to 2 mg. of hydrogen sulfide was proved to exist in 100 grms. of the green meat, injection of dilute H_2S solution into the normal tissue was applied in an attempt at artificial discoloration of sword fish meat. After a day or so the development of green color was observed at the locality where hydrogen sulfide had been injected (Table 9). Expansion of the green area was noticed during storage at the temperature of $-15^{\circ}C$. for artificial discoloration. It is interesting to note that just about 1.25 mgms. of H_2S is necessary to form the discoloration, and that this amount roughly corresponds to that of H_2S naturally contained in the green meat. Some reducing substances such as cysteine which are believed to probably exist in the muscle tissues, and glucose, do not exhibit green discoloration as occurred in H_2S injection, regardless of their concentrations.

Artificial discoloration by H_2S was also successful with the muscles of dogfish and flatfishes to which the injection was performed. But it failed in case of Alaska pollack (Table 10).

Contamination of *Pseudomonas fluorescens* would have no significance for the discoloration of frozen sword fish. The reason of this assumption may be accounted for as follows: absence of fluorescence from the meat when shot with ultra-violet ray; difference of absorption spectrum between the green pigment and the fluorescent pigment; and development of the green area under the temperatures below $-15^{\circ}C$. at which a majority of bacteria are supposed to lose their reproductive ability.

Production of hydrogen sulfide in the muscle of sword fish by putrefactive bacteria may be considered as the most probable cause of the discoloration, because of a perfect agreement in the absorption spectra between the artificially produced green color and the natural one.

The development of green color will possibly take place when biological pigment such as haemoglobin or myoglobin undergoes some changes by the action of hydrogen sulfide. In addition it was disclosed that reaction specific for bile pigment were thoroughly negative to the pigment obtained from the green meat of sword fish.

At the conclusion of this experiment it is recommended for preventing undesirable discoloration of the meat that freshness of raw fish should be kept in prime quality till freezing of the meat, proper evisceration, and removal of blood immediately after catch.

冷凍メカジキの緑変は、かなり古くからの問題であつて、その成因に就て様々な推測が行われていたようである。例えば、魚体個々の生理的現象で、生存時に既に緑変を呈しているとする説、漁法の影響によつて生ずると云う説、腐敗によつて発生すると云う説などがその主なものである。しかし、これらの考は漁業者なり冷凍業者の、限られた範囲で観察を基にして述べられていることと、在来この問題を立入つて調べた研究がないこと等の理由から、いずれも憶測の範囲を出でないものである。著者の一人は、さきにメカジキの“グリーン・ミート”の異臭成分を検索して、その一成分としてイソ吉草酸の存在を報告¹⁾したが、緑変の生成に就て行つた実験結果を茲に追補する。

魚肉の悪変の中で、色調の変化する例は尠くないが、メカジキの緑変は、かなり特異な現象に属するものと考えられる。類似現象として従来記載のあるものはカナダの大鰾の黄変であらう。これは大鰾の腹部の白い皮層が黄変する現象であつて、HARRISON 及び SADLER³⁻⁵⁾, HARRISON²⁾, BEDFORD⁶⁻¹⁰⁾ (1929-36) ら

の報告がある。これらの研究者が得た主な結論は、原因は緑黄の螢光色素をつくる細菌 *Pseudomonas fluorescens* の付着繁殖に由るものであること、その根拠として、大鰯の腹面に本細菌及その他の色素生産細菌を接種すると、夫々固有の色調を出す実験を挙げ、従つて本細菌による汚染は船艙及び用水等に起因するので、鮮魚は約 20% 食塩水で洗滌し、黄変を防止することが望ましいとの 2 点に要約出来る。

然し、彼等は大鰯の黄変色素と *Ps. fluorescens* の色素とが化学的に同一物であると云う証明はしていないので、単に色調が同じであるとの観察だけで特定細菌を原因とする点に若干の無理があるように考えられる。その後、BEDFORD の研究は船艙内の消毒、特殊薬品水の問題、海洋細菌の調査の方面へ発展して、黄変色素に就ての報告はなく、この点は未解決の儘、現在に及んでいる。

この外、魚類の緑色々素として知られているものでは、ダツの類 (*Belone belone*)、ワラツカの類 (*Zoarces viviparus*) の骨に見出されるもので、これは煮熟しても色は変化せず、酸に対して安定で、アルカリに不安定であり、Gmelin 反応陽性を示し、胆汁色素に近似であるとされている¹¹⁾。また、ペラの類 (*Labridae*) の皮膚色素に緑色のものがあり、これは Phycocyanoprotein の一種で Ichthyocyanine¹²⁾ と呼ばれているが、これらはいずれも、夫々の魚種に特有のものであつて、生存時に保有され、死後新たに発生するものではない。

冷凍メカジキの緑変部の色素が上述のような在来の記載に示される色素と同様の系統に属するかどうかはその発生機構を明かにすることによつても、判定し得ると考えられるので、これに関連して筆者らが行つた二三の実験結果を記述することとする。

I 緑変肉の発生位置

冷凍製品に就て魚体のどの部分に緑変が多いかを調べてみると、背部、体側部及び腹部に多く、しかも皮下の表面に近い肉層に発生し、脊椎骨附近即ち魚体の中心部には殆ど認められないと云う事が判る (第 1 図)。製品は全魚体を脊椎骨を中心として縦断二分し (上身、下身と称している) 各片毎に凍結するのが普通

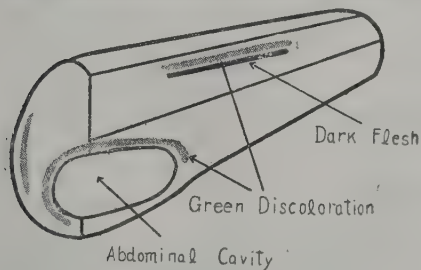


Fig. 1 Localities of Green Discoloration of Frozen Sword Fish.

である。従つて此の製造法と前記の緑変発生位置とから推測すると、変敗の要因は魚体の外部から加わるであろうこと、並にそれは恐らく漁獲後から凍結前までに一応成立しているであろうと云う二つの推定が置けると思う。若し、変敗が凍結処理前後から、第二次的に進行したものとすれば、緑変が中心部の脊椎骨附近にも出現し得る筈だからである。

次に発生箇所は血合肉に近い部分の筋肉である例が多い。血合肉それ自身は緑変していないが、その近傍の白

色肉に緑色が浸潤しているのが見られる。腹部筋肉は一

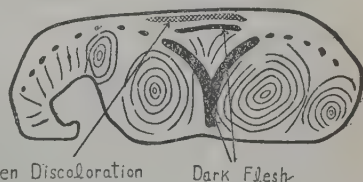


Fig. 2 Sectional View of Frozen Sword Fish With Reference to Green Discoloration

見血液と直接関係ないようにも思われるが、若干の血合組織は散在し、又腹腔内に血液の貯溜する機会も尠くないようである。(第 2, 3 図)。

血合肉の位置と緑変部とが最もよく一致していると確認出来たのは、1948 年 9 月、根室附近で漁獲され、凍結後東京へ送られた大鰯の 1 例であるが、第 4 図に示すように、腹側の側線に沿うて特に濃い緑変が見られた。即ち、これら濃厚な緑斑の直下には、それと平行して血合

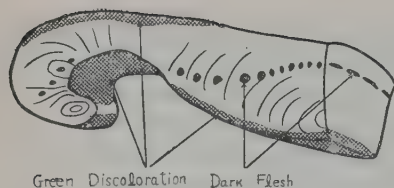


Fig. 3 Green Discoloration of Abdominal Cavity
肉が走っているのである。

また血液が発色と関連あるとみとめられる事実は、上例の大鰾を切つて、脊肉（黒い皮の部分）と腹肉（白い皮の部分）とに分け、腹腔内を調べると、血液の溜つた部分全面に亘つて緑変が起つていた観察例による。このような観察結果から、血液乃至は血色素等が緑変を助長する一因子であろうことが推定される。

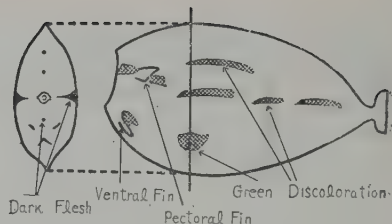


Fig. 4 Green Discoloration Spots on Ventral Side of Frozen Halibut (Green spots are to be seen on the skin under which dark flesh runs.)

II 冷凍保管中の緑変部の拡大

冷凍業者の観察に依れば、緑変は凍結後冷蔵中（ $-10 \sim -14^{\circ}\text{C}$ ）進行すると云われ、そしてまた約2週間後にそれが停止すると云われている。筆者らも、日東丸の漁獲したメカジキの1例（1948.12.8 東京入港同日試料採取）で、凍結後10日で緑変が認められ、発現当時長さ26cmであつた緑変部が、それ以後7日（当初より17日後）に45cmとなり、その後は拡大しなくなった場合を観察した。この時の凍結温度 -19°C 、保蔵温度 $-14 \sim -16^{\circ}\text{C}$ である。

但し緑変部の色調が青みどりであるために、鮮肉の時に既に発生していたとしても、良肉との判別が困難であるため検出し難く、かえつて凍結に伴う氷結晶の生成により色斑が明確化することは一応考えられる。しかし、又一方、凍結は少くとも40時間以内には完結するから、凍結後1週間以後にも緑変が増大する事実は氷結晶生成による色斑の明確化と云うだけでは説明が困難であつて、やはり冷蔵中の反応の進行と考える方が妥当と思われる。

このように保存中、緑変部が増大する事実を知る業者は未変部分まで広範囲の肉を削り落し、以後の緑斑発生を喰止めている状況である。

III 緑変部の変敗の程度

緑変部の鮮度は官能的観察では不良であるものが多い。軽度の鮮度低下で、においも悪くなく、焼いて喰べても異常のない程度のももあるが、一般には既殺したように、甘酢い臭、糊味増臭、苦しいものでは腐泥臭を発するものもある。このような腐敗臭は大鰾の緑変部でも感ぜられた。アムモニア臭を呈する例にはあまり遭遇していない。いずれにしても、未変部の肉に比較すると緑変肉の変敗の度が高いようである。

i) メカジキ

1948年10月6日、東京冷凍株式会社入庫の試料（気仙沼方面漁獲、詳細不明）を観察した例では、緑変部は体側皮下に幅約4cm、厚さ約3mmに側線と平行に発生し、臭気は糊味増臭であつた。これを幅約10cm（胴切に）、凍結状態の儘、実験室に持帰り、2時間以内に実験に供した。対照としては、同じ肉塊の緑変のない中央部を選び比較することとした。

実験方法は、生菌数は稀釈平板法（ 25°C 培養）、抑発性塩基窒素量は減圧蒸溜法、乳酸はFRIEDEMANN及KENDALL法、鉄と試料の硫酸分解液につきロダンアンモンによる比色法¹³⁾、銅は同じ分解液をアムモニア・

アルカリ性にデエチル・デチオカルバミン酸ソーダによる比色法¹⁴⁾ pH は東洋濾紙の試験紙法, 蛋白沈澱反応等によつた。第1表にその結果を掲げる。

Table 1. Comparative analysis of green meat and normal meat of sword fish

	Viable count of bacteria per gm	Volatile basic nitrogen mg%	Total nitrogen %	Moisture %	Lactic acid mg%	pH mg%	Fe mg%	Cu mg per kg	Mercuric chloride test
Green meat	300—620	22.9	—	73.4	500	6.2	5.7	0.25	+
Normal meat	370—1,200	16.3	3.16	74.3	420	5.6	2.5	0.25	±

この表から見ると、生菌数はあまり相違はないが、緑変部は揮発性塩基窒素量多く、pH も稍々高く、蛋白沈澱反応も陽性で変敗の程度が対照部より進行していることがうかがわれる。また鉄含有量は緑変部に約2倍量多く存在し、既述したように血液乃至は色素との関係が暗示される。

ii) 大 鰯

1949 年 1 月 20 日、若竹冷蔵庫に入庫中の東京食品製品の冷凍大鰯（漁獲地根室、1948 年 9 月）を試料として、上例に倣つて変敗程度をしらべた。試料は緑変魚 1 尾 (5.7 kg)、正常魚 1 尾 (3.0 kg) で、いずれも頭部並に尾部の一部、内臓は除去せられていた。これらの魚体より夫々、1.68 kg、870 g を、頭部に近い部分で切断し、凍結状態の儘持ち帰り、実験室内の -15°C の冷蔵庫に入れ、グレーズを融解させる事なく維持し、試料採取後 2 時間以内に実験を行った。

Table 2. Comparative analysis of green and normal meat of halibut

	Volatile basic nitrogen mg%	Total nitrogen %	Moisture %	Lactic acid mg%	pH	Crude fat %	Mercuric chloride test
Green meat (abdominal)	17.9	2.99	77.5	270	6.2	0.33	++
Normal meat (abdominal)	10.5	2.07	78.5	280	6.0	0.65	+
Normal meat (dorsal)	12.3	—	—	—	5.9	—	±
Meat taken from fish without green meat dorsal	10.8	2.89	80.0	370	5.9	0.33	±

Table 3. Viable bacterial count in glazed ice and muscles of halibut.

Locality examined	In glazed ice per gm	Muscle taken from 1 cm beneath skin
Green part near pectoral fin	5,000—6,220	720—860
Green part near ventral fin	4,700—7,000	1,900—2,400
Normal meat (dorsal)	—	0
Normal meat near pectoral fin (sound fish)	600—640	0—4
Normal meat taken from inner region of muscle	—	0

第 2, 3 表からもメカジキの場合と同様に緑変肉は揮発性塩基窒素量も多く、pH も高く、蛋白沈澱反応も強陽性で正常肉と比較して変敗の進んでいる事がわかる。生菌数はグレーズ中のそれが、肉中のそれよりも多い事が注目され又、緑変肉の生菌数が正常肉より多いことも、分析結果と一致して変敗の程度を示している例であらう。

う。更に興味のあることは、緑変肉の臭気がメカジキの場合と全く同様で、鯊み臭に類似して居り、試料採取に立会つた業者の判定も、その類似性を認めていた。これらのメカジキ、大鰯の例では、緑変部が正常部より変敗の進行している事が明かであつて、一応、腐敗現象と関連して解釈するべきものと推定される。

IV 凍結貯蔵中のメカジキの緑変と変敗度

上記では、主として緑変の見出された肉に就て、正常部分との変敗の程度を比較したが、次に凍結前の鮮度の明かな試料を用いて、凍結中に緑変が起るか否かをしらべた。即ち、1948年12月8日、築地入港の日東丸より、2尾のメカジキを入手、通常の処理法に従つて、魚体を三枚に卸し、上身、下身とに分ち、計4個の製品を作成、東京冷蔵の冷蔵庫に保管、以後一定時日毎に、緑変発生の有無と、揮発性塩基窒素、全窒素、pH、硫化水素、乳酸、蛋白沈殿反応等の分析成績との比較を試みた。硫化水素は、谷川氏による簡易法に従つた。

魚体を日東丸船艙より取出した時の体温は1°C前後で、処理後、凍結室(-19°C)に搬入時には4°Cとなつた。作業は解体後水洗を行うのであるが、No. 1及No. 2は東京冷蔵で常用する井水で洗滌、No. 3は水道水洗滌、No. 4は洗滌前肉を少量の食塩で揉み、後洗滌し(水道水)、夫々凍結する。これら作業時間約30分。搬入は12月8日午後2時30分、終了後凍結室搬出は12月10日午前11時。その時の凍結室温度-26°Cで、その間約44時間30分である。保管冷蔵庫は凡そ-15°Cで、約37日間貯蔵したが、この中実際に緑変を生じたのはNo. 4だけであつて、他の3検体は全く緑変を見出さなかつた。No. 4の緑変は、既述したように10日後に現われ、16日目には略々最大に達し以後拡大しなかつた。発生位置は背部皮膚直下に幅3~5cm、長さ45cm程度に出現した。

約37日に亘る間、6回に分けて経過日数毎に行つた全窒素、揮発性塩基窒素、硫化水素、乳酸の分析結果は第4~7表の如くである。

この外に、pHについても測定を行つたが、以上の分析結果では、緑変を起すに必要な条件を見出すことは出来なかつた。揮発性塩基窒素も緑変部に多いと云う結果はこの場合得られず、他の正常肉と何等相違のない値である。但し、緑変部の全窒素が異常に低いことが注意されたが、皮膚に近い背部の上層肉で、このような事実があるかどうか、この結果だけでは何とも云えない。念のために、背肉、腹肉の水分、粗脂肪を

Table 4. Total nitrogen (%) in muscle of sword fish during cold storage at -15°C

Storage in days	0	2	9	16	30	37
Sample No.						
No. 1	3.02	3.20	2.76	2.84	3.12	3.08
No. 2	2.99	3.21	3.18	3.25	2.74	3.28
No. 3	2.93	3.31	1.66	3.23	—	2.84
No. 4	1.73	3.17	2.74	3.07	3.01	3.06
Green part appeared in No. 4	—	—	1.23	1.87	—	1.89

Table 5. Volatile basic nitrogen (mg%) in muscles of sword fish during cold storage at -15°C

Storage in days	0	2	9	16	30	37
Sample No.						
No. 1	10.4	8.9	13.2	14.2	12.0	9.9
No. 2	9.2	11.0	12.7	11.3	7.8	13.3
No. 3	14.6	15.3	9.6	10.9	12.1	12.0
No. 4	11.0	11.7	14.6	11.2	13.5	12.3
Green part appeared in No. 4	—	—	16.0	8.5	—	—

Table 6. Hydrogen sulfide (mg%) in muscles of sword fish during cold storage at -15°C

Storage in days	16	30	37
Sample No.			
No. 1	1.3	1.8	1.5
No. 2	1.0	1.2	1.3
No. 3	—	0.8	2.1
No. 4	0.9	1.0	1.5
Green part appeared in No. 4	1.1	0.8	2.0

Table 7. Lactic acid (mg%) in muscles of sword fish during cold storage at -15°C

Storage in days	0	2	9	16	30	37
Sample No.						
No. 1	710	675	930	620	615	400
No. 2	720	710	890	770	550	570
No. 3	650	745	710	610	410	540
No. 4	610	610	630	740	620	510
Green part appeared in No. 4	—	—	625	—	610	480

定量してみたが、それらも特に顕著な相違はなかつた。

V メカジキ緑変色素と *Pseudomonas fluorescens* の生産する色素との比較

HARRISON らの所見の如く *Ps. fluorescens* の生産色素（以下菌蛍光色素と略称する）が、大鰾の場合と同様に、メカジキにもその緑変の原因となつているかどうかは確められる必要がある。

メカジキ緑変部から緑色々素を抽出することは、多くの場合その色調が稀薄なためと、水以外に適当な溶媒が得られないために、かなり困難であるが、細碎緑変肉と等量の蒸溜水を混和して室温で約1時間抽出、東洋濾紙 No. 5A で濾別して薄緑色を呈する濾液を得た。この液は蛋白を含んでいるため放置中混濁を生じ色調の判定に困難を感じるので、液温を 45°C 、2~3 分間維持せしめることで、水溶性蛋白の一部を凝固この凝固物を除いた濾液を用いると稍々長時間透明な緑色濾液の状態を保持することが出来る。加熱温度を 60°C まで上げて緑色調は失われないが、 70°C にもたらず時は濾液は無色となつて、色素部分が凝固蛋白の側に移つたことを示す。

菌蛍光色素は、メカジキの細碎肉 10g に蒸溜水 15cc を加え、 100°C 30 分3回間歇滅菌を行つたものに、中性寒天斜面培養の *Ps. fluorescens* No 10（東京都衛生研究所でメカジキより分離されたもの）を接種し、 25°C 前後の温度で30日間培養、色調の明かに発現したところで、濾過し、濾液を菌蛍光色素液として用いた。

i) 紫外線照射による蛍光発現の有無

メカジキ緑変色素中に、菌蛍光色素に類似するものゝ存否を簡易に判別するために、水銀蒸気燈を用いて暗室内で紫外線照射を上記濾液に就て行つたところ、殆ど蛍光らしきものを認め得なかつた。一方、菌蛍光色素液は顕著に蛍光を発して、その間に充分相違のあることがみとめられた。

ii) 酸及びアルカリに対する性質

この両色素に対して、稀薄な硫酸、醋酸で pH を緩徐に酸性域に移動させた場合、その緑色々調を失う pH、及びこれに再びアルカリを加えて pH を戻した場合の緑色の復活する状況にも、かなりの相違がみら

れる。

第8表は両色素の pH による変色を示す。

Table 8. Behaviors of green pigment of sword fish and fluorescent pigment of *Pseudomonas fluorescens* toward pH change in the medium

	pH when the color lost	pH when the color recovered	Initial pH before treated by acid or alkali
Green pigment of sword fish	2.8	not recovered at 7.2 to 8.2	5.8—6.2
Fluorescent pigment of <i>Ps. fluor.</i>	6.8	7.2	7.2—8.2

この結果によると、メカジキ緑変色素は、凡そ pH 2.8 にまで酸性にしないと色を失わないが、一旦失われたものはアルカリで pH を戻しても、復色しない。これは色素がかなり高分子のものであつて、強い酸性で、不可逆的变化を受けたものではないかと考えられる。

然るに、菌蛍光色素は既に pH 6.8 で緑色を失う。即ち僅かの酸性に於て無色となるが、アルカリを加えて pH 7.2—8.2 に調整すると、始めと殆ど同様な色調を復活し、この pH の範囲内では色素そのものは比較的安定であることを示し、恰もこの色素が酸・アルカリの指示薬の如く行動するのを見る。

上述のメカジキ培地は加熱殺菌後の PH が凡そ 5.8—6.0 程度であるが、これに該細菌接種後、蛍光色素を発現するにめは、発育増殖の進行によつて培地がアルカリ性を呈せねばならない。培養2日位で液の上層部に薄く蛍光を発するようになるが、これを振盪して全液を混合すると再び緑色を失う場合がある。このような時 pH を測定すると全液では 8.0 以上には及ばず、上層液だけが部分的にアルカリ性となつて蛍光を誘発していたことがわかる。上層部が先ずアルカリ側に移ることは *Ps. fluorescens* が好気性菌であることから無理なく理解することが出来る。

アルカリに対しては両色素とも、かなり安定である。0.1N NaOH で pH 10.0 程度に持来しても緑色調に大きな変化は見られない。又、メカジキ緑変色素はアルカリ添加によつて若干赤色調が加わるようであるが、これは恐らく溶出している肉色素に由るものであろう。

iii) 有機溶剤への転溶の有無

メカジキ緑変色素に、エーテル、ベンゾール、トリクロールエタン等を加えて振つても転溶しない。アミル・アルコールと共にエマルジョンとなるが移溶しない。イソ・ブチル・アルコールでは白色沈殿を生じ色は消失する。菌蛍光色素も、一般の有機溶剤に溶けない点、在来文献と一致する。

iv) 胆汁色素反応の有無

メカジキ緑変色素は Gmelin 反応陰性である。色素が稀薄であるので、塩化バリウムを吸着乾燥しためた濾紙に、この色素濾液を滴下し、その一端に Fouchet 試薬¹⁵⁾ (25 g の三塩化醋酸、0.9 g の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水 100 cc に溶解したもの) を点じても胆汁色素反応は陰性であつた。対照には粉末牛胆汁を溶液として用いた。

v) 獣炭末への吸着の有無

Turpitt¹⁶⁾ によれば *Ps. fluorescens* の色素は炭末に吸着せしめ得るとあるが、メカジキ緑変色素は吸着精製は出来なかつた。

VI 正常メカジキ肉を使用する人工発色実験

緑変の主因が *Ps. fluorescens* の菌蛍光色素であるとする見方の最も困難な点は、既述の -15°C の低温で緑変が拡大する事実と、菌蛍光色素が消失するような pH 領域でも緑変が起り得ると云ふ二点にある。従つて、腐敗に伴ひ細菌が主たる何等か物質が緑変を誘発することも当然考慮されてよい。従て、メカ

ジキ冷凍作業の際使われる食塩及び腐敗生産物として考えられるアムモニア、硫化水素その他に就て人工的に発色し得るか否かを検討することとした。

i) 二三の試薬による人工発色

緑変部は比較的臭気の少ない場合と糠みそ臭（酪酸類似臭）、オハグロ溝臭を感じる場合とあり、様々であるが、予め二三の腐敗生産物を想定し、これらによる人工発色の有無を検した。硫化水素を使用したのは、血液寒天上で、硫化水素生産菌株の集落周辺が緑化する事実や、茹で卵の黄味の表面が緑変すること、或は、その料理のピータンの白味の部分までが濃緑に変化し、著しく硫化水素臭を発する事実等から想定したものである。試料肉は前述の No. 3 を用い、凍結後 16 日のものを 100~150g の角片に切り、背部肉と腹部肉とに分ち、5% NaCl, 1% NH_4OH , 0.97% H_2S 液を、それぞれ 1.0 cc 宛、注射器を用いて、肉片の、メスで刻みを入れた切目に注入した。操作は凍結状態のまま 30 分以内に処置し、注入後は直ちに再び -15°C の冷蔵庫に戻した。

このうち、0.97% H_2S 液注入の分は翌日の観察で既に濃緑色を呈し、食塩及びアムモニアでは、その後 1 ヶ月に亘る観察でも発色を認め得なかつた。 H_2S 発色部は、2 週間後に当初の 2~3 倍の面積に拡大し、発現の様様は背肉、腹肉ともに同様であつた。

又、メカジキ鮮度低下の際の臭気に関与すると考えられる揮発酸の発色効果を知るために、0.2% の酢酸及び酪酸を各々 1.0 cc 宛、前記同様注入を行つたが、この場合も約 2 週間の観察で全く発色を認めなかつた。但しこの実験は約 3 ヶ月貯蔵の No. 3 試料に就て行つたものである。

以上のうち、 H_2S による緑変が -15°C でも起り得、且つその面積が拡大する点、興味ある事実であろう。

ii) その他の還元性物質による発色の有無

以上の実験範囲では、メカジキ肉に緑変を発生せしめ得るのは硫化水素だけであるが、その発色の機構が単に筋肉中の某物質（例えば血色素、肉色素）と H_2S との特有化合物であるかまたは還元性物質に共通の現象であるかを確かめるために、1% Cysteine（武田製）液及びアルカリ性とした 5% ブドー糖（国産化学製）液を、前記同様 150g 前後のメカジキ肉片（No. 3）に 1.0 cc 宛注入を試みた。これは凍結後 50 日の試料に就てであるが、注射後 2 週間の観察で全く発色を認めなかつた。なお、Cysteine 1% 液に H_2S を通じ、充分通過させたのち、醋酸鉛で H_2S を除き、還元型とした Cysteine 液をあらかじめ注入したが、発色を見なかつた。メカジキ肉の水浸出液に、ブドー糖、Cysteine を混合しても同様であつた。これらの実験結果から人工発色は H_2S 特有の反応の如く想像された。

iii) 人工発色に要する H_2S の最低濃度

H_2S による発色は凍結中でも進行し得ることは上記の観察から明かであるが、反応の速度、反応に必要な最低濃度を知ることは、実際のメカジキ緑変肉に H_2S が関係するかどうかを推定する資料として必要である。

先ず反応速度であるが、No. 3 の 10g を細碎、100 cc の水で 1 時間浸出、その濾液に H_2S をキップ装置から通ずると約 10 分で全液が緑色調となるのを認める。即ち発色はかなり迅速である。但し、これは肉量に対して H_2S が過剰の場合であるから、発色に要する最低濃度を知るために、0.2%、0.12%、0.05% の H_2S 液を沃度法で標定作製し、この 1.0 cc を凍結 37 日後の No. 3 肉片に注入して発色の程度を観察した。結果は第 9 表で濃度が薄い場合は発色に約 2 週間を要した例が見られる。

この表からは凡そ 100g の肉片中に H_2S 1.2mg が緑変のための最低濃度に相当する計算となるが、注入法の比較であるから局部的に濃度が高くなつて居り、また試料肉片中の天然の硫化水素含量も考慮せねばならないから実際には、もう少し濃い濃度を要することとなる。仮にそれを 100g 中 2~3mg とすると正常肉と云うより稍々初期腐敗時の H_2S 含有量に相当することとなる。

iv) その他の白身肉魚種の H_2S による人工発色

Table 9. Concentration of H_2S solution required to form artificial green discoloration in muscle of sword fish

Conc. of H_2S solution %	Amount of the solution injected ml	Weight of muscle piece gms	Occurrence of discoloration	
			a week	2 weeks
0.20	1.0	110	+	+
0.12	1.0	118	±	+
0.05	1.0	155	—	—

Table 10. Formation of artificial discoloration in muscles of some fish by H_2S injection

	Amount of 1% H_2S solution injected ml	Weight of muscle piece gms	Occurrence of discoloration after	
			1 day	10 days
Dogfish	0.2	10.0	+	+
Flatfish	0.2	10.0	+	++
Alaska pollack	0.2	10.0	—	—

鮐、サメの緑変の実在とを照合すると、これらの魚種が、肉質として緑変の素地を有することが推察されて興味がある。

v) *Pseudomonas fluorescens* 類緑菌による人工発色の有無

HARRISON らは、大鮐の黄変の場合 *Ps. fluorescens* を健全な魚体の腹部に接種すると、黄変を再現し得ることを述べているので、メカジキの場合にも特定細菌がそのような発色をなし得るかを検討した。

メカジキ緑変肉から見出された細菌のうち、中性グイオン及びメカジキ肉汁（肉と等量の水で蒸着抽出した肉汁を濾過し 0.5% NaCl を加えて試験管に分注滅菌せるもの）で、顕著に螢光色素を発生する 2 菌株 No. 6 及 No. 10（東京都衛生研分離、中桿菌、グラム陰性、ゼラチン液化、運動性あり）の分与を受け、中性寒天斜面培養 24 時間を行い、その凝結水中の菌液 1 白金耳（2 mm）宛、メカジキ肉片に接種し、0-5°C の冷蔵庫に放置し、その発育経過及び発色の有無を観察した。試料は No. 3 より採取したが、その中（1）は背部直下の血管肉に挟まれた部分の白色肉、（2）は魚体中心部の白色肉を夫々 15-20 g の肉片とし、可及的無菌的に滅菌ベトリ皿中に収めて接種した。この時の肉 1 g 中の生菌数は 12-54 で、従つて、この肉片で *Ps. fluorescens* による純培養が成立しないのは無論である。

発育経過は、はじめの 1 週間は殆ど大きな変化はなく、若干薄褐色を帯びた色調を示したが、第 2 週に至つて粘菌状菌苔が全面を覆ひ、黄褐色となつた。14 日目に菌苔を洗い落し筋肉のみとして観察したが、肉内部には必ずしも緑変して居ず、稍々薄褐色を呈しているのをみとめた。この菌苔は再培養によつて *Ps. fluorescens* であることは認めたが、この種の実験法では、該菌が緑変の主原因であるかどうかを決定するには不適当と考える。なお、この実験は時を変え、3 回反復したが、天然緑変状況を再現し得ず終つた。

Ⅶ メカジキ緑変色素、*Ps. fluorescens* 生産色素及び

硫化水素人工発色色素のスペクトルによる比較

メカジキの緑変には変敗によつて生ずる硫化水素がかなりの役割を演じているものと推察されるが、必ずしも全面的に有力な原因と許すは云えない。仍て、夫々の色素の可視部吸収スペクトルを調べ、各色素間の相違点、類似点を見出すことによつて、最も妥当な原因を推定する資料を得んと企てた。

装置は島津分光器でスリットは 0.2 mm、使用光源は 60 ワット普通電球、スペクトルの吸収位置の波長決定のための光源は水銀燈を用いて、同時にそのスペクトルを同一乾板に焼き込み、水銀の emission spec-

1949 年 1 月 20 日入手（東京魚市場）のスケソタラ、ナメタカレイ及アブラザメの 3 種の鮮肉に就て、肉片内注入法と水浸出液に通過法とによつて、 H_2S の人工発色の有無をしらべた結果、第 10 表の如くスケソタラには発色を認めなかつた。

即ちナメタカレイは 1 日後若干緑変、10 日後には顕著に進行したのに反し、スケソタラは全く変化せず、肉の 10 倍水浸出液に H_2S を通じた場合も発色せず、 H_2S でも発色困難な魚種のあり得ることを見出された。この実験結果と大

etram の表¹⁷⁾ から、該当する波長を決定した。

i) 各色素検液の調製

1. メカジキ緑変色素

1948 年 8 月 22 日 (漁獲 7 月 8 日, 気仙沼) 安部貿易商会冷蔵庫より入手した約 2 kg の肉の中から緑変部 239 g を採取, 等量の蒸留水による浸出液を作製 (1 時間浸出), これを 45°C に加温, 凝固析出する蛋白を濾別した濾液之を A とする。

次に 1949 年 9 月 15 日 (漁獲 7 月 15 日, 気仙沼) 同じ冷蔵庫より入手した約 1.76 kg の中から, 緑変部 200 g を採取, 上記方法で浸出, 45°C 加温除蛋白濾液, 之を B, 同じ浸出液 500 cc に 0.1 N NaOH 1.5 cc を加え, 45°C で加温除蛋白せる濾液, 之を C, 同じ浸出液を 60°C で加温除蛋白せる濾液, 之を D とし, これら色素液を既述の方法で吸収スペクトルの撮影を行つた。

2. 正常メカジキ肉色素

上記 B→D の緑変色素を採取したと同じ魚体の正常肉 (若干血合肉を含む) を等量の水浸出, 45°C の加温除蛋白の操作を経て作製した濾液に就て測定を行つた。これを E とする。このものは緑変色素液と異り, 稍々赤味を帯びた黄色を呈していた。

3. H_2S による人工発色の緑色色素

A と同じ試料の白色乃至薄桃色を呈した正常肉約 200 g を略正方形に切取り, 0.1 % H_2S 液を 1.0 cc 宛 4 ケ所, 計 4.0 cc を刻目から注入し, -10°C の冷蔵庫に約 20 時間放置した後, 等量の水で浸出 1 時間後, 濾過, この濾液を F とした。この際, 加温を行わかつた理由は, 45°C で凝固蛋白が甚だ多く, 緑色

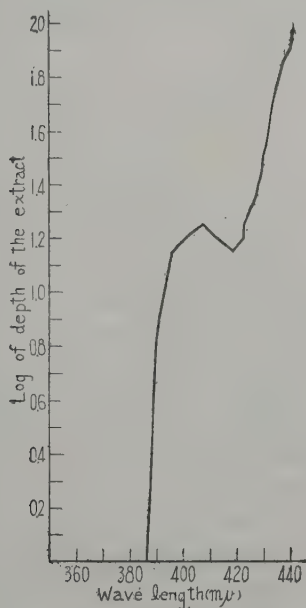


Fig. 5 Absorption spectrum of water extract of green meat of frozen sword fish (deproteinized by heating up to 45°C and filtered, Sample A)

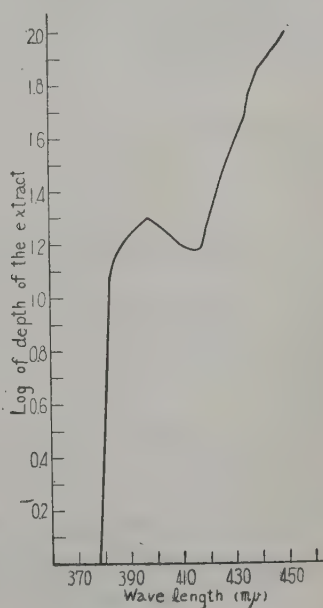


Fig. 6 Absorption spectrum of water extract of green meat of frozen sword fish (deproteinized by heating up to 45°C and filtered, Sample B)

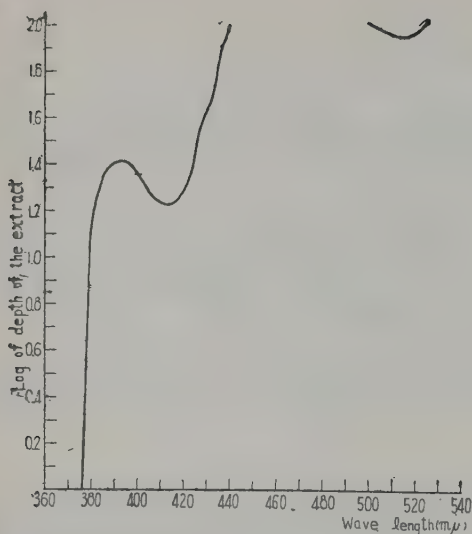


Fig. 7 Absorption spectrum of water extract of green meat of frozen sword fish (deproteinized by heating at 45°C in presence of small amount of sodium hydroxide. Sample C)

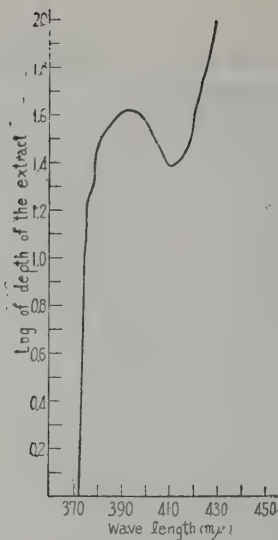


Fig. 8 Absorption spectrum of water extract of green meat from frozen sword fish (deproteinized by heating at 60°C. Sample D)

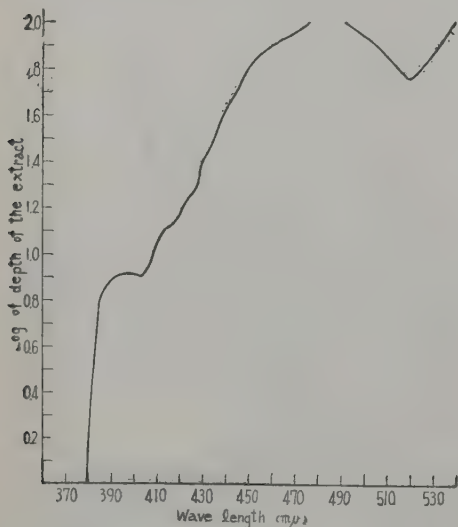


Fig. 9 Absorption spectrum of water extract of normal meat from frozen sword fish (deproteinized by heating at 45°C. Sample E)

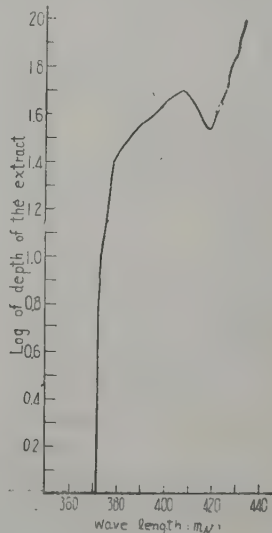


Fig. 10 Absorption spectrum of water extract of artificial green meat prepared by H_2S injection into normal meat. Sample F

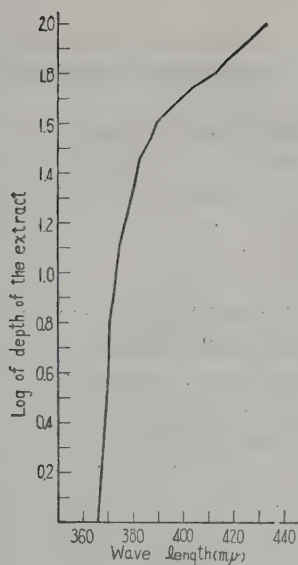


Fig. 11 Absorption spectrum of the culture by *Pseudomonas fluorescens*. Sample G

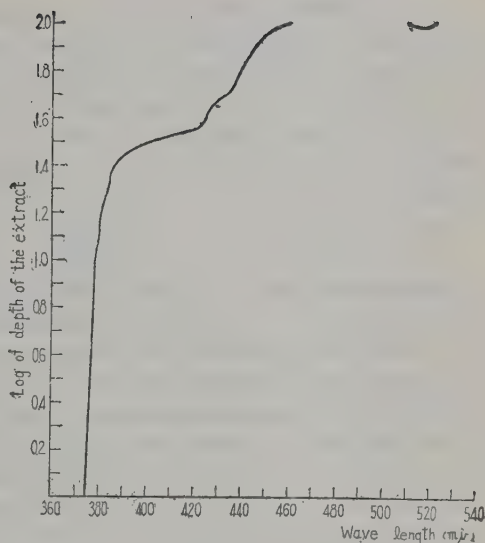


Fig. 12 Absorption spectrum of filtrate of mixed culture in which *Pseudomonas fluorescens* was injected. Sample H

部が凝固部分に移り、緑色の濾液を得ることが困難であつたためと、濾液が 2~3 時間は濁濁を呈さなかつたからである。

4. *Ps. fluorescens* 生産色素

A と同じ試料の正常肉 10 g を細碎、250 cc 滅菌三角瓶に収め、之に蒸留水 15 cc を加えて 100°C 30 分 3 回の間歇滅菌を行い、*Ps. fluorescens* No. 10 を接種、25°C 75 時間培養、液が特有の蛍光を発するに及んで、濾過し、濾液を 10 倍に稀めたものを被検液とした。G とする。

次に同じ 10 g を滅菌三角瓶に収め、滅菌蒸留水 15 cc を加えて、加熱滅菌を行わず、直ちに *Ps. fluorescens* No. 10 を接種、25°C 120 時間後の培養液を濾過、濾液を 10 倍稀釈したものを H とする。G は純培養、H は他の雑菌の混在の考えられるものである。

ii) 各吸収スペクトルから得られる吸収曲線の比較

以上の測定で、正常のメカジキ肉色素の吸収曲線では波長 518 mμ の部位に吸収極大があり、緑色部に相当する 350~410 mμ の附近では特長ある吸収部は見られないことである。

これに反して、緑変色素では、除蛋白の際の加熱温度に拘らず、518 mμ ではなく、416~418 mμ に最大吸収が見られる傾向がある。但し、少量のアルカリ添加によつて正常肉と同じ 518 mμ に吸収の見られた例もある。更に注意を惹く事実は、正常肉を H₂S 処理で発色せしめた緑色素が 416~420 mμ の位置に吸収極大を示し、吸収曲線の形も天然の緑変部色素のそれと甚だよく似ている点である。

更に注目すべきことは、在来一応緑変肉の直接原因と考えられていた *Ps. fluorescens* の色素が顕著な吸収極大を示さず、なだらかな吸収曲線であつて、天然の緑変色素と明らかに相違のある事である。これは紫外線照射による蛍光発現が緑変部色素に認められない事実と照応して *Ps. fluorescens* 色素そのものが、

メカジキ緑変の直接原因であり得ないことを示す一資料と云えよう。従つて、緑変肉の発生は、特定細菌のみの原因ではなく、メカジキの鮮度低下に伴つて生産される H_2S その他の未知物質が肉色素と結合して生ずるとする解釈がより妥当であろう。

なお、G, H 試料に就て、 H_2S 含有量を細碎肉をも含む培養全液を用いて分析した結果、G では 1.0 mg%, H では 12.8 mg% の値を得た。これは前述の通り、H が純培養でないためであるが、H 試料では G 試料に見られない若干の吸収が 416~420 m μ の部位に存在するようにも認められたので、上記の分析を追加した。

Ⅶ 考 察

以上の諸事実を基礎に冷凍メカジキの緑変を考察するに、その発生は原料肉の変敗と考えてよいと思う。勿論、鮮度低下の甚しくない肉にも緑変が見られた例もあるが、多くの観察例では鮮度不良の部分に発生している。緑変の主因は従つて腐敗細菌と考えられるが、従来大腸などで云われた *Pseudomonas fluorescens* の如き螢光色素を出す特定細菌が緑変の第一原因ではないであろう。

その根拠としては、i) 緑変色素は紫外線照射による螢光発現を示さない、ii) 吸収スペクトルを比較して、緑変色素の示す 418 m μ の吸収極大が菌螢光色素には存在しない、iii) 酸による色調の喪失、並にアルカリに依るその回復が、pH を基準にして両色素で顕著な相違がある、iv) これは *Ps. fluorescens* の発育がこの温度では阻止される事から見ても、菌螢光色素の浸漬では説明困難である。事実 Hess¹⁸⁻¹⁹⁾ はタラの体表粘液から分離した *Ps. fluorescens* の低温培養を行い、-6.5°C まで発育を認め、-10°C では発育不能であることを報告している、v) *Ps. fluorescens* を生菌数の少ないメカジキ肉に接種し、0~5°C に放置しても、緑変の生成が困難である等が挙げられる。

これらの主張に対して問題の起り得るところは、第一に、*Ps. fluorescens* 色素の吸収スペクトルである。

TURFITT¹⁶⁾ は *Ps. fluorescens*, *Bact. pyocyaneus* その他一連の螢光色素産生菌に就て、その色素の精製を行い、0.1N NaOH 中では 420 m μ に吸収極大があり、0.1N HCl 中では 370 m μ に極大が移行することを記載し、筆者らの観察とは大きな相違がある。彼が精製法は、先ず発色した培養液をアムモニア・アルカリ性とし、吸着剤 'Suma-Carb' を加え、静置後、傾瀉、濾過を行う。次に濾液に血炭末を加えて、色素を吸着せしめ、濾液を除いて炭末を水及び加温した稀塩酸で磷酸の反応が消失するまで洗い、次に水で洗滌、塩酸を除き、濾別して炭末を集め、これを乾燥し、最後に醋酸で充分抽出し、醋酸液を減圧濃縮し、醋酸を除き、乾燥物を粉砕、精製色素を得ている。このような洗しい相違は、使用菌株、培地、精製法等については因するが更に詳細に検討せねばならない。なお、TURFITT は螢光色素に $C_{41}H_{72}O_8N_2$ なる実験式を与えているが、これは WREDE 及 STRACK²⁰⁾ の提出した Pyocyanine $C_{43}H_{74}ON_2$ とも異つている。

第二に、メカジキ緑変部から、かなり頻繁に *Ps. fluorescens* が分離せられると云う点である。勿論、単一の観察では、これ以外の細菌の集落をも多く認めているので、この細菌の存在が多いからと云つて、これが主要原因であるとするには、上述したような困難を伴う訳である。従つて、出現菌株の検索も今後行ふる可きである。

Ps. fluorescens が第一原因でないとする、他の有力な原因として腐敗生産物中の硫化水素が挙げられる。その根拠としては、i) 天然緑変色素と人工緑変色素の吸収スペクトルが略々相似であること、ii) 人工発色に要する H_2S の最少量は 100 g 中 1~2 mg で、メカジキの初期腐敗に際しては、あり得べからざる量ではない、iii) H_2S 人工発色の場合、緑斑の拡大は -15°C の低温でも進行することが出来、天然の緑斑の緑変部拡大の説明が困難ではない、iv) H_2S による発色であれば、酸性領域に於ても可能である、v) 血液及血中の含硫黄アミノ酸に置換ことが知られているから、腐敗による H_2S 生産の機会も多いであろう、vi) 緑変色素の本体は不明であるが、恐らく肉色素が何等かの変化を受けたもので、 H_2S との結合も一

应考虑される。それは、当初 518 m μ の位置にあつた肉色素の吸収極大が H₂S 添加によつて消失し、あらためて 418 m μ の位置に極大が発現することからも、肉色素の構造上の変化が予想される。又、半沢及び武田²¹⁾によれば、比較的良好な魚肉から H₂S 生産細菌を検出し得ることを述べているし、事実、魚肉の腐敗過程に於て H₂S 増加は普通認められる処であるから H₂S を緑変因子の一つとして推定することも可能と云えるであろう。

これらの根拠に対して挙げ得る疑問の一には、IV の実験で示された No. 4 の緑変発生の肉の H₂S 量が必ずしも他の未発生の肉よりも多くないことである。また硫化水素で人工発色せしめた濾液は 45°C 加温で著しく凝固するために、天然緑変色素の如く加熱液中に色素が残る難いが、これらの点も吟味する必要がある。また、Mercaptan の影響に就ては全く調べていないが、腐敗生産物として当然考慮せねばならない。たゞ、Methylmercaptan の生因²²⁻²³⁾は予め H₂S が生産されたのち、これが糖質の分解物と結合して生ずるとされているので、一応は H₂S を主体に考えて差支えないと思う。

次に、肉色素から緑変色素をつくる場合、例えば、血液寒天培地で見られる緑変集落は必ずしも H₂S 生産菌株ばかりでなく、酸化酵素によつても生じ得る。但し、JENSEN²⁴⁻²⁶⁾らがニトロソ・ヘモグロビン、メテモグロビンに細菌酸化酵素を作用させてつくつた緑色素は波長 500~680 m μ の範囲の観察であつて、通常のオキシヘモグロビン、メテモグロビンの赤色部の吸収極大 (540, 580 m μ) が、この処理によつて受ける変化を観察したもので、500 m μ 以下の波長については行つていない。

又、硫化水素が直接の緑変原因であるとしても、メカジキ、大鰯等の肉に発生しながら、何故マグロ類に発生しないかと云う疑問も持たれる。クロマグロ、メバチ、キハダ、クロカハカジキ等に緑変の起つた例をきかないが、H₂S 生産の機会はあるやうに考えられる。メカジキ、大鰯等の特殊現象であるとなれば、或は他の要因を想定しなければ、硫化水素だけでは説明が困難とならう。

メカジキ肉色素の主成分は明かではないが、吸収曲線の形からは Cytochrome C に近似なところがあり、420 m μ はその γ 位に相当するが、このものの酸化還元によつて発色の傾向が異つて来るか如何も吟味される必要がある。ここでは単なる定性的な観察であつて、色素そのものの定量的な取扱いは今後の問題である。

メカジキ緑変色素の場合、胆汁色素反応は欠如しているから、このものと緑変との直接の関連はないとして差支えないであろう。又、或種の動物色素に就ては色調変化が Tyndall effect²⁷⁾で起る事実も指摘されているが、このような純光学的な効果によつて魚肉の色調が變つた状態で観察される例 (例えば、刺身などの切口に見られる虹彩の如き) もあるが、やはりこの場合の緑変の説明にはなり難い。

II 摘 要

1. 緑変肉の発生位置は背部、体側部、腹部を通じて皮膚に近い部分であつて、血合肉、血液等はその発生を助長するようである。

2. 発生した緑斑は -15°C の冷蔵温度でも拡大するが、その拡大は 2 週間前後で止まり、以後進行しないようである。

3. 緑変部は正常肉と比較して、変敗の度が大であるが、魚体の初期腐敗の程度でも緑変は起り得る。

4. メカジキ肉片に稀釈硫化水素液を注入することによつて、人工的に緑斑をつくる事が出来る。この人工発色に要する H₂S の最少濃度は 100 g 中 1~2 mg 程度であり、魚肉の初期腐敗時の H₂S 量に略匹敵する。この人工発色の際にも、凍結貯藏中 -15°C に於て緑斑の拡大が認められる。

5. 魚肉中に存在し得ると考えられる他の還元性物質 Cysteine, Glucose は緑斑を生成し得ない。

6. H₂S による人工発色はサメ、カレイにも起り得るが、タラでは困難であつた。

7. 在来大鰯の黄変の原因とされていた *Pseudomonas fluorescens* は緑変の直接原因ではない。その根拠として、メカジキ緑変色素は紫外線照射で蛍光を出さないこと、色素の消失及び回復する際の pH が

相違すること、*Ps. fluorescens* の發育不能の温度でも拡大すること、スペクトル分析の結果に明かな相違があること等が挙げられる。

8. 緑変の原因として、腐敗による硫化水素の産生が、或程度有力なものとして挙げられる。恐らくメカジキ肉色素、血色素が H_2S その他によつて転移して生じたものであろう。

9. 緑変色素は胆汁色素とは全く異つたものである。

10. 以上の事柄は大鰯の緑変についても或程度適用し得るであらう。

X メカジキの緑変防止対策

以上の結果から、メカジキの緑変防止には、原料魚の鮮度低下を極力防ぐことが重要となる。それには漁獲等に溯つて、メカジキの保藏処理に漁業者自身が留意せねばならない。漁法は突き入棒と延縄が採用されているが、前者では普通船体が小さいから、豊富に碎氷を使い難い実情にあるため、航程の短かい割合に鮮度低下を招き易いし、後者では逆に航程の長いために仮に用水が充分であつても、鮮度落ちになり勝ちである。漁獲直後、血液をよく除くことも、内臓、鰓の除去と共に必要となる。その際、水水（海水による）によつて脱血を助長することも一方法であるが、海水は頻繁に替える必要がある。消菌的ではあるが、帰港後次の出港前に船艙内を消毒して、汚染を出来るだけ少くして出漁することは保藏中の変敗を阻止する上に促めらる可き処置である。

既に発生した緑変を如何にして消滅させるかと云う事は要するに一時の糊塗策に過ぎず、根本的には漁獲時に於ける鮮度維持が最も緊要であることを強調せざるを得ない。

本研究に当り、御懇篤なる御教示を賜つた右田博士、西海区水研山田博士、京大清水博士に厚く感謝の意を表す。又、スペクトル分析に就て御教示を賜つた東博士、貴重な文献の恵与を忝うした北大小幡博士、座間空一氏に併せて深甚なる謝意を表する。

北海道水研衣巻技官、安部貿易商会松永重夫、旧冷凍魚介類規格査定委員会（現、日冷）大河原、飯島、平井の諸氏は実験について多大の御協力を与えられた。厚く感謝の意を表する。

1953年4月、日本水産学会年會に於て土屋靖彦、森満夫、立川慶男、岡田栄三諸氏はメカジキのグリーンミートに関する詳細な研究を発表され、その後同7月これを日本輸出冷凍水産物検査協會から刊行された。土屋教授らの報告は、本稿に述べたところと重要な点では相違がないので、吾々が実験を行つた當時たてた推定に大過なかつた事を知り得て喜びを感じた次第である。本稿は1949年、業界のための参考資料として非公式に一部を謄写印刷として配布してあるが、土屋氏らの研究が公にされた今日、特に當時の発表内容を訂正することなく印刷に付することとした。

なお、土屋氏の報告中、重要な発見であるスルフヘモグロビンに相当する620m μ の吸収位置も、吾々が同じくベックマン光電比色計を用いて、測定したところ、天然緑変肉水浸出液について、確認し得たことを附記する。

文 献

1. 天野慶之：日水会誌，15，463—474（1950）。
2. F. C. HARRISON：Can. J. Research 1，214—219（1950）。
3. F. C. HARRISON and W. SADLER：J. Bact. 17，20（1929）。
4. ————：Biol. Bd. Can. Bull. 12，18（1929）。
5. ————：Food Industries 1，303—312（1929）。

6. H. R. BEDFORD: *Contr. Can. Biol. Fish. N.S.* 7, 425—430 (1930).
7. — : *Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rept. Pacific Coast Stas. No.* 20, 9—15 (1934).
8. — : *Bull. Biol. Bd. Can.* No. 49 (1935).
9. — : *Biol. Bd. Can. Prog. Rept. Pacific Coast stas. No.* 27, 11 (1936).
10. — : *Biol. Bd. Can. Prog. Rept. Pacific Coast stas. No.* 33, 23 (1937).
11. H. WILLSTAT: *Enzymologia* 9, 260—264 (1941).
12. M. FONTAINE: *Bull. Inst. Oceanog. No.* 792, 5 (1941).
13. F. D. SNELL and C. T. SNELL: *Colorimetric Methods of Analysis.* 1, 295—237 (1936).
14. L. A. HADDOCK and N. EVERS: *Analyst*, 57, 495 (1932).
15. 高橋善彌太: *生化学*, 20, 48—49 (1948) [V. HAWKINS, C. J. WATSON and R. H. TURNER: *J. Amer. Med. Assoc.*, 129, 514 (1945) の紹介]
16. J. E. TURFITT: *Biochem. J.*, 31, 212—218 (1937).
17. C. D. HODGMAN: *Handbook of Chemistry and Physics*, pp. 1684 (1939).
18. E. HESS: *Proc. & Trans. Nova Scotian Inst. Sci.*, 18, 292 (1933).
19. — : *Contr. Can. Biol. Fish., N.S.* 8, 459—474 (1934).
20. WREDE and STRACK: *Z. Physiol. Chem.* 177, 177 (1923) [櫻本正治: *有機化学の進歩* 第7輯, 324 (1949) による]
21. J. HANZAWA and S. TAREDA: *Arch. Mikrobiol.* 2, 1—22 (1931).
22. M. KONDO: *Biochem. Z.*, 136, 198 (1923).
23. 鬼武襄甫: *大阪医学会雑誌* 37, 263—270 (1933).
24. L. B. JENSEN and H. B. MORTON: *J. Infect. Dis.*, 49, 432 (1931).
25. D. L. DRABKIN and J. H. AUSTIN: *J. Biol. Chem.*, 112, 51 (1935).
26. L. B. JENSEN and W. M. URBAIN: *Food Res.*; 1, 263—273 (1936).
27. D. L. FOX: *Ann. Rev. Biochem.*, 443—470 (1947).

ニトロフラン誘導体による細菌
脱アミノ反応の阻害に就て

戸沢 晴 已・興 津 知 明

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十九卷 第五号 別刷

昭和二十八年九月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 5, September, 1953

ニトロフラン誘導体による細菌 脱アミノ反応の阻害に就て

戸沢 晴 已・興 津 知 明

(東海区水産研究所)

Inhibition of Bacterial Deamination by Nitrofuran Derivatives

Harumi TOZAWA and Tomoaki OKITSU

Inhibition of dehydrogenation systems involved in carbohydrate metabolism of certain bacterial cells is considered as one of the causes of bacteriostasis provoked by 5-nitro-2-furfuraldehyde semicarbazone (NFS).

In connection with metabolism of nitrogenous compound, few information have been made available for the action of nitrofuran derivatives against bacterial deamination except a fact that NFS has no remarkable effect upon protease, amino-acid decarboxylase, an tryptophanase of bacterial origin. However, as specific dehydrogenase systems are known to participate in some bacterial deamination, we have made an assumption that NFS might be effective in inhibiting bacterial deamination. With this view in mind we have carried out a series of experiments to ascertain the effects of nitrofuran derivatives, NFS and NFA (5-nitro-2-furylacrylic amide), on the oxydative deamination of glycine, alanine, and glutamic acid in resting cell suspensions of *E. coli*.

The results obtained are as follows;

- 1) In resting cell suspensions of *E. coli*, nitrofuran derivatives (NFS and NFA) and sodium nitrite inhibit oxydative deamination of glycine and alanine.
- 2) Among these compounds, NFA showed inhibition more active than NFS, while sodium nitrite was the least effective of them in inhibition. This sequence of the agents in the inhibition seems to correspond with that of their effects in bacteriostatic action.
- 3) Furfural semicarbazone, one of the non-nitrated furan derivatives, gives little inhibitory action.
- 4) From these results, it may be said that the inhibitory action of nitrofuran derivatives and sodium nitrite on the bacterial deamination is connected with the bacteriostatic action of these agent to some extent, and that incidence of the inhibitory action of nitrofuran derivatives depends not only on nitro-group but also on some structural relation of the compounds.
- 5) Deamination of glycine is more strongly inhibited by the agents than that of alanine.

緒 言

ニトロフラン誘導体の一種である 5-nitro-2-furfuraldehyde semicarbazone (以下 NFS と略称する)が

広範囲の細菌に対して、0.01%程度の低濃度で静菌的に作用することはよく知られてゐるが、その機作についても多くの研究が行われて居り、重要な機作として、このものが菌の carbohydrate 代謝の中間過程である glucose, pyruvate, succinate 等の脱水素反応を著明に阻害することがあげられている¹⁾²⁾。

一般に魚肉の腐敗に関与する細菌の如く窒素化合物分解能の大なる菌にあつては、窒素化合物分解作用も carbohydrate 代謝と並んで重要な エネルギー代謝作用であると考えられるが、これ等の報告には窒素化合物分解作用に対する NFS の影響については、プロテアーゼ、アミノ酸デカルボキシラーゼ、トリプトファナーゼ等が、いずれも阻害されないことが云われているのみで、窒素化合物分解の際の最も著明な現象である脱アミノ反応については言及されて居ない。しかしながら或る種のアミノ酸が、菌体内で脱アミノされる場合に脱水素反応が行われることが知られているから、前述の如くニトロフラン誘導体が carbohydrate 代謝過程で、脱水素反応を阻害するならば、脱アミノ反応に対しても阻害作用を有することが一応推測される。よつて我々は、*E. coli* の静止菌によるグリシン、アラニン及びグルタミン酸の酸化的脱アミノ反応に対するニトロフラン誘導体の影響を調べ、それ等が阻害的に作用すること、並びにこれに関連して若干の事実を明かにし得たのでここに報告する。

実験方法

本報告で用いた実験方法は、主として STEPHENSON 及び GALE の報告³⁾に準じた。装置等は我々の実験室に適する様に考案した。

a) 菌懸濁液の調製：厚生省予防衛生研究所保管の *E. coli communis* を、普通寒天培地に 30°C で 18 時間培養後集菌し、生理的食塩水に懸濁、遠心沈殿して洗滌し、更に pH 7.4 の M/15 磷酸緩衝液で同様に洗滌、遠心沈殿したものを同じ緩衝液中に懸濁して用いた。菌懸濁液の濃度は光電比濁計で測定し、1 cc. 中に菌体乾燥重量 3 mg を含有するようにした。懸濁液は調製後 12 時間以内に使用するようにした。

b) 基質アミノ酸：脱アミノ反応の基質には、市販特級のグリシン、DL-アラニン、L-グルタミン酸の各 3/250 M 水溶液をその都度調製して用いた。

c) 菌の脱アミノ作用に及ぼす薬品の阻害度の測定：上記の菌懸濁液及びアミノ酸水溶液各 1 cc. に、種種の濃度の薬品水溶液（薬品を加えない対照の場合は蒸留水）1 cc. を加え、これを枝付 20 cc. 容の試験管に入れる。薬品はあらかじめこの混液中での濃度（終末濃度）の 3 倍濃度の水溶液に調製しておく。試験管にゴム栓を施し、金網籠中に横に並べて入れ、これを振盪器に取りつけ、40°C の水槽中で振盪（毎分 144 往復）する。試験管は水槽中で浮き上つたりしない様に、又簡単に 1 けずつ取出せるようにゴム紐で金網籠に固定する。これを一定時間後に取り出し、直ちに 2~3% の過クロール酸 1 cc. を加え、遠心沈殿し、濾液中のアモニア窒素を PARNAS-HELLER 法⁴⁾により比色定量する。比色にはベックマン光電比色計を用いた。

反応時間 1 時間に於けるアモニア窒素量から菌体乾燥重量 1 mg. 1 時間当りのアモニア窒素の r 数を求め、これを脱アミノ作用の単位量として Q_N であらわし、薬品を加えない場合の Q_N を A , 加えた場合の Q_N を B としたとき $\frac{A-B}{A} \times 100\%$ を以て該薬品の阻害度とした。

実験及び結果

1. NFS の脱アミノ反応阻害作用

まずニトロフラン誘導体が果して脱アミノ反応阻害作用を有するか否かを見るために、前記の 3 種アミノ酸の各々について、NFS を終末濃度 3×10^{-4} M になるように加えた区と、薬品を加えない対照区の一定時間毎のアモニア窒素量を比較した。

結果は第 1 図の如くであつて、グリシン及びアラニンの対照区では生成アモニア量は STEPHENSON 等

の報告にもあるように、ほぼ時間の一次函数となり、 Q_N 値も彼等の得た値と近くなっているが、グルタミン酸の場合は Q_N 値が非常に小さく (STEPHENSON 等の値は $\text{pH}=7.3$ で約 20) 殆んど脱アミノ反応が行われて居らぬように見える。三回行つた実験が皆同じ結果である所から実験上の誤りによるとは思われないがこれが単に STEPHENSON 等の用いた菌株と我々の用いたものとの相違によるものか否かは不明である。

NFS 添加区は対照区と比較すると、グリシン及びアラニンの場合は明らかに阻害作用が見られ、グリシンは殆んど 100%，アラニンでは 30~50% が阻害されているのに対し、グルタミン酸の場合は殆んど阻害されて居らぬ如くである。

Ⅰ. アミノ酸及びニトロフラン誘導体の相違による阻害力の変化

実験Ⅰからグリシンとアラニンでは NFS の阻害度が著しく異なることが分つたので、ニトロフラン誘導体の使用濃度と阻害度との関係を求め、40~50% の阻害度を与えるのに要する濃度からニトロフランのグリシン、アラニンに対する阻害力の強弱を比較した。用いたニトロフラン誘導体は、NFS と 5-nitro-2-furylacrylic amide (以下 NFA と略称する) の二種である。グルタミン酸は脱アミノ反応が殆んど見られないくらいなので以下の実験には使用しなかつた。

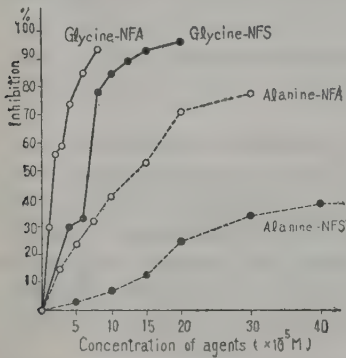


Fig. 2 Inhibition of NFS and NFA in various concentrations of the deamination of glycine and alanine

第 1 表及び第 2 図に示すように、阻害度 50% を与えるのに、グリシン-NFA では $1\sim2\times 10^{-5}\text{M}$ 、グリシン-NFS では $6\sim7\times 10^{-5}\text{M}$ 、アラニン-NFA で $15\times 10^{-5}\text{M}$ 、40% を与えるのに、アラニン-NFA では $10\times 10^{-5}\text{M}$ 、アラニン-NFS では $40\sim60\times 10^{-5}\text{M}$ の各薬品濃度を必要とする。即ちグリシンはアラニンよりも約 5~10 倍強く阻害され、又 NFA はいずれのアミノ酸に於ても NFS の約 5 倍の阻害力を示している。このように NFA の脱アミノ反応阻

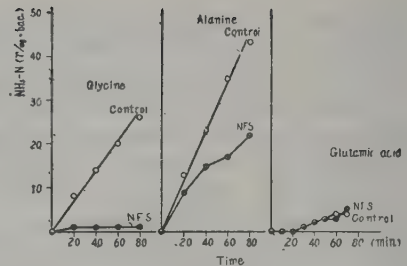


Fig. 1 Effect of NFS on the deamination of glycine, alanine and glutamic acid

Table 1. Variation of Q_N values affected by NFS and NFA

	NFS		NFA	
	Concn. $\times 10^{-5}\text{M}$	Q_N	Concn. $\times 10^{-5}\text{M}$	Q_N
Glycine	0	27	0	27
	4	19	1	19
	6	18	2	12
	8	6	3	11
	10	4	4	7
	12.5	3	6	4
	15	2	8	2
	25	1		
Alanine	0	32	0	34
	5	31	2.5	29
	10	30	5	26
	15	28	7.5	23
	20	24	10	20
	30	21	15	16
	40	20	20	10
	60	20	30	8

害力が NFS より大であることは、これ等のものの静菌効果の強弱とその傾向が一致している⁵⁾。

Ⅲ. 亜硝酸ソーダ及び furfuraldehyde-semicarbazone の阻害作用

Dodd 及び Stileman⁶⁾ はフラン誘導体にニトロ基を導入したものと、しないものとの抗菌効果を比較して、ニトロ基のないものは殆んど無効なことを見ているが、このことからニトロフラン誘導体の細菌酵素反応に対する阻害作用にはニトロ基が重要な役割を果していることが推測される。しかし

他の多くの研究^{1,2,7,8,9,10,11)} によればニトロフラン誘導体 (NFS) とニトロ基の抗菌或は酵素反応阻害作用は同一性質のものとは云えないようである。又一方ニトロフラン分子の構成部分であるフラン核或はカルボニール基が抗菌作用を有すること¹²⁾ や、カルボニール化合物が或る種の細菌酵素系 (ピリドキシンを補酵素とするもの) を阻害すること¹³⁾ が報告されている。

そこで我々の知ったニトロフラン誘導体の脱アミノ反応阻害作用はニトロ基自身の作用とどう異なるか、又ニトロ基以外の分子構成部分は阻害作用を有するか否かを知るために次の実験を行った。

まず遊離のニトロ基の作用を知るために種々のモル濃度に於ける亜硝酸ソーダのグリシン及びアラニンに対する阻害度を求めた。その結果は第 2 表及び第 3 図に示す。

等モルの亜硝酸ソーダとニトロフランは等量のニトロ基を有するから、この結果を実験Ⅱの結果と比較して見ると、亜硝酸ソーダは阻害作用は有するが、その阻害度はニトロ基量の等しいニトロフラン誘導体のいづれよりも著しく弱いことが分る。このことも静菌効果に於けるニトロフランと亜硝酸ソーダの優劣と同一傾向を示して居り⁶⁾、これ等のことからすれば、ニトロフラン誘導体及び亜硝酸ソーダの静菌作用と脱アミノ反応阻害作用とは或る程度関連性を有すると考えてよいように思われる。

次にニトロ基の存在せぬ場合はどうであるかを見るために furfuraldehyde semicarbazone  =NH-CO-NH_2 を合成し、この作用を調べた。

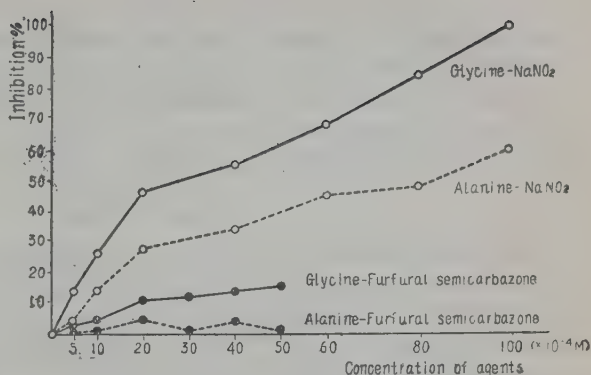


Fig. 3 Inhibition of sodium nitrite and furfural semicarbazone in various concentrations of the deamination of glycine and alanine

Table 2 Variation of Q_N values affected by sodium nitrite and furfural semicarbazone

	NaNO ₂		furfural semicarbazone	
	Concn. $\times 10^{-4}$ M	Q_N	Concn. $\times 10^{-4}$ M	Q_N
Glycine	0	20	0	24
	5	17	5	23
	10	15	10	23
	20	11	20	21
	40	9	30	21
	60	6	40	20
	80	3	50	20
	100	0		
Alanine	0	32	0	30
	5	31	5	30
	10	27	10	30
	20	23	20	28
	40	21	30	30
	60	17	40	29
	80	16	50	30
	100	13		

このものは furfuraldehyde と semicarbazide 塩酸塩とからセミカルバゾン合成の常法に従い簡単に合成出来る。淡灰褐色、鱗片状の結晶で二回再結、融点 190°C のものを用いた。

結果は第 2 表及び第 3 図に示す如く、いずれのアミノ酸に対しても殆んど阻害力を示していない。

これらの結果からするとニトロフラン誘導体の脱アミノ反応阻害作用は、ニトロ基の存在が必須の条件であるが、単にニトロ基の作用に帰せられるのではなく、ニトロ基とフラン核（或はフラン誘導体）とが結合してある分子構造が重要な意義を持つものと思われる。

総 括

1) *E. coli* 静止菌懸濁液によるグリシン及びアラニンの酸化的脱アミノ反応に対するニトロフラン誘導体 (5-ニトロ-2-フルフラール-セミカルバゾン, 5-ニトロ-2-フリルアクリル-アミド) 及び亜硝酸ソーダの作用を調べ、これ等はいずれも阻害的に作用することを見た。

2) これ等の阻害度は NFA がもつとも大きく、NFS これに次ぎ、亜硝酸ソーダは著しく小さい。このことは之等薬品の静菌効果の強弱と同一傾向を示している。

3) ニトロ基を有しないフラン誘導体の furfuraldehyde semicarbazone は殆んど阻害作用を示さない。

4) 上記の結果からニトロフラン誘導体及び亜硝酸ソーダの脱アミノ反応阻害作用はこれらの静菌効果と関連を有すること、及びニトロフラン誘導体の脱アミノ反応阻害作用が単にニトロ基の存否以外に、その構造上の要因に基くことを推定した。

5) グリシン脱アミノ反応はいずれの薬品によつても常にアラニンより強く阻害される。

報告を終えるに当り適切な助言を賜つた鉄本総吾博士及び山田金次郎氏並びに校閲を賜つた天野慶之博士に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) M. N. GREEN: *Arch. Biochem.*, **19** (3), 397 (1948).
- 2) R. E. ASNIS, & J. S. GOTS: *Arch. Biochem.*, **30** (1), 25 (1951).
- 3) M. STEPHENSON, & E. F. GALE: *Biochem. J.*, **31**, 1316 (1937).
- 4) PARNAS, HELLER u. KLISIECKI: *Biochem. Z.*, **151**, 1 (1924), **173**, 224 (1926).
- 5) 鉄本, 山田, 興津: 未発表
- 6) M. C. DODD, & W. B. STILLMAN: *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, **82**, 11 (1944).
- 7) D. L. CRAMER, & M. C. DODD: *J. Bact.*, **51**, 293 (1946).
- 8) D. L. CRAMER: *J. Bact.*, **54**, 119 (1947).
- 9) J. S. GOTS, V. E. JORDAN, & A. F. BRODIE: *Arch. Biochem.*, **36** (2), 285 (1952).
- 10) H. L. A. TARR: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **5** (3), 265 (1941).
- 11) W. J. DYER: *ibid.* **7** (8), 461 (1949).
- 12) 佐々木, 服部: 農化, **25**, 381, 383, 450 (1952).

れん 製 品 の 研 究—Ⅳ. すり身と製品との物性の變化について*

松本重一郎・新井とみ子

(東海区水産研究所)

Studies on Fish Meat Jellies—Ⅳ. On Relationships between Physico-Chemical Properties of Paste and of Steamed Jelly Juichiro J. MATSUMOTO and Tomiko ARAI

It is supposed that there are some relationships between the physico-chemical properties of fish meat paste containing salt and that of the fish jelly produced by steaming the paste. The authors have devised four laboratory tests by means of adhesive power and resistance on push-in for the paste¹⁾, and depression- and breaking-strengths for the jelly²⁾.

For the test, an amount of meat from the great blue shark, *prionace glaucus* LINNÉ, was divided into a few groups of samples and left to stand for lengths of time to let them deteriorate to different extents.

Each sample was in turn processed into paste in a strictly uniform manner which included chopping, adding 2.5 per cent of NaCl, and grinding it up. After taking the measurements stated above, the paste was turned to a fish jelly by steaming for 20 minutes. Then measurements of depression and breaking strengths of it.

The results from measurements of all the samples revealed that adhesive power and resistance on push-in of the paste decrease in accordance with deterioration of material meat, and that strengths in depression and breaking weaken in parallel with the above decreases.

A series of hypotheses on the mechanism of variation in physico-chemical properties of the products have been drawn out of discussion on the properties in relation to chemical deterioration of muscle proteins. When the chopped fish meat is ground with salt (NaCl), the muscle proteins seem to transform from a gel into a sol and acquire a marked stickiness. That adhesive power of the paste decreases with the deterioration of material meat is attributable to the denaturation of myosins, and thus to the decrease in the amount of myosins dispersing in the paste. As a result, the paste, when turned into a jelly after heat coagulation, would be more or less prevented from forming a well developed structure of network. The last may explain variation in jelly strengths.

On standing the sticky paste falls into "setting" which was found to take place as the loss of stickiness and as the increase in elasticity.

When the curve in Fig. 3 are examined, modes of the setting may be classified into three

types which are likely associated with different grades in freshness of material meat. Chemical explanations given to this fact have come in harmony with the above view based on the denaturation of myosins.

1) *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **18**, 319—326 (1953).

2) *Ibid.*, **17**, 377—384 (1952).

I ま え が き

足はれん製品に独特な物性であつて、その品質を支配する重要な要素の一つである。従つてこれについての実験的研究は少なく、私たちもこれを**凹みの強度と破れの強度**との二つに分けて簡易に測定することを試みた。(松本等：1952²⁾) しかしれん製品とは要するに魚肉蛋白質に食塩を混合して得られる**すり身**の熱凝固生成物に他ならないから、熱凝固の後の製品の品質を考えるのに、その前身たるすり身の性状にまでさかのぼり、これと関連させつつ考察を進めることが適當である。そこで私たちはすり身の物性の中で最も特徴のある粘着性と粘性とを**粘着力**と**押込みの抵抗**として簡易に測定することを考案した**。(松本等：1953³⁾)

かくてれん製品とすり身の各々について二種づつの物性の測り方がきめられたので、後に記すようにいろいろの鮮度のサメ肉を用いてそれぞれよりすり身と、それらを加熱したれん製品の一連の組をつくり、その各々について上の二種づつの物性を測定した。これらのすり身相互の、又はれん製品相互の間には原料魚肉の鮮度に違いがあるだけであるから、各種の実験結果を総合的に比較考察することによつて、各種の物性の変化における機作や、坐りの機作等について仮説的ながら化学的な説明を加えることができた。

II 実 験

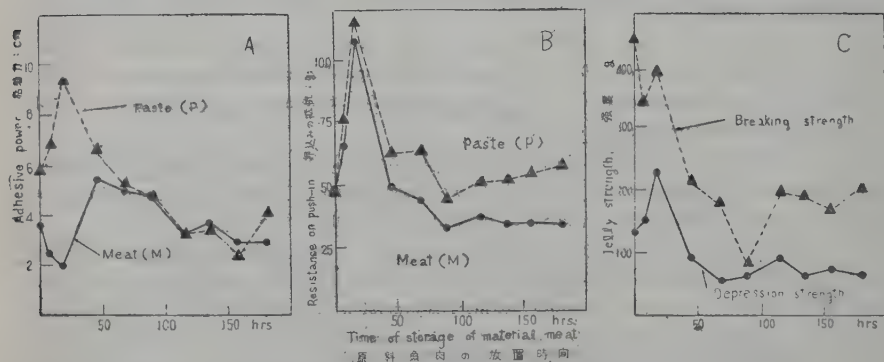


Fig 1 れん製品及びその中間生成物の物性と原料魚肉の鮮度との関係。
Variation of physico-chemical properties of fish jelly and its intermediate product related to freshness of material.

A: 無塩ひき肉 (M) 及びすり身 (P) の粘着力, Adhesive power of chopped meat without adding salt (M) and of paste after grinding with 2.5% NaCl (P).

B: 同上押込みの抵抗, Resistance on push-in of chopped meat (M) and of paste (P).

C: 蒸煮製品の凹みの強度と破れの強度, Depression- and breaking-strength of fish jelly prepared from paste by steaming.

** 足及びすり身の物性の測定法の研究史については、前報²⁾に於て簡単に叙述した。足の測定法についてはその後富士川と三宅 (1952⁴⁾) 及び志水と清水 (1953³⁾) によつて研究が加えられたが、後者の方法が最も新しくかつ進歩したものと考えられる。

イ) 実験 1. 種々の鮮度の魚肉より得られたすり身とれん製品との夫々の物性の測定

捕獲の後数日の間船内で水蔵されたというヨシキリサメ *Prionace glaucus* LINNÉの肉を市場で入手し、細かい切身として数区分に分ち、ライファンの袋に入れて、20°C. に保ち、順次につづつを取り出して種々の鮮度のサメ肉を得た。これを前報¹⁾にのべた如き一定の条件で処理をして 2.5% の加塩すり身をつく

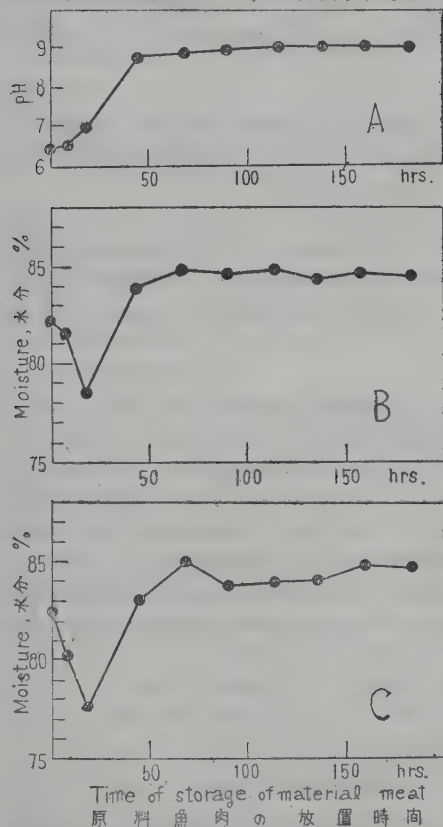


Fig. 2 原料魚肉の放置に伴う pH の変化とすり身及びれん製品の水分の変化。

Variations of pH of fish meat and of moisture of paste and boiled jelly, in relation to the time of standing of material meat.

A: 原肉の pH, pH of material meat.

B: すり身の水分, Moisture in paste.

C: れん製品の水分, Moisture in jelly.

(Each value in B and C represents the average of duplicate measurements.)

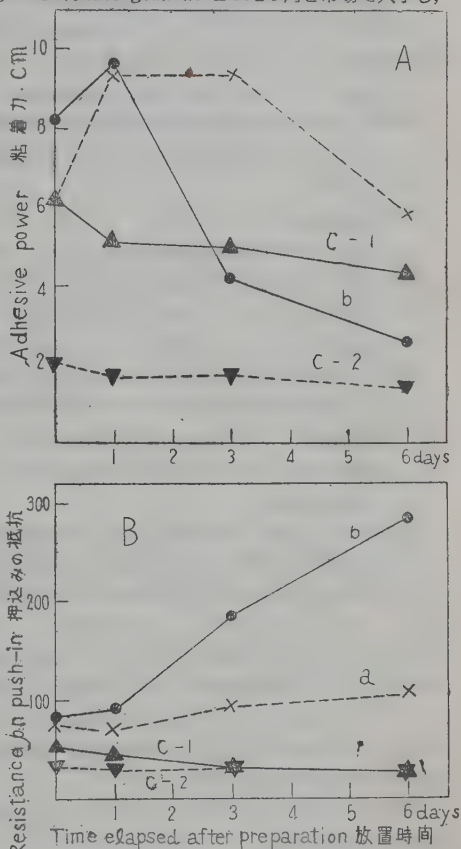


Fig. 3 すり身の放置中における坐り (原料魚肉の鮮度によつて坐りの型の異なることを示す) Setting of fish pastes on standing at 20°C. (Note different types of setting depending on the freshness of material meat).

A: 粘着力, Adhesive power.

B: 押込みの抵抗, Resistance on push-in.

Type-a: 新鮮肉によるすり身, Paste prepared from fresh meat.

" -b: 22 時間放置後の肉によるすり身, Paste prepared from the meat stored for 22 hours at 20°C.

" -c-1 and -c-2: 各 91 時間及び 233 時間放置後の肉によるすり身, Paste prepared from the meat stored for 91 and 233 hours respectively.

り、その粘着力と押込みの抵抗とを測つて後、このすり身を 20 分間蒸煮して得られたれん製品について約 20 時間の後に凹みの強度と破れの強度とを測定した。これらの値を原料サメ肉の放置時間に対して図示すると、Fig. 1 の如くになった*。又この際加塩に先立つてひき肉の粘着力と押込みの抵抗とを測定した結果を併せて図示した。又水分、pH 等の変化は Fig. 2 に示す通りであつた。

ロ) 実験 2. すり身を放置したときに起る坐り

実験 1 と同様な方法で種々の鮮度のサメ肉から調製したすり身をガラス容器中に密閉して 20°C. に保存したばあい、それらの物性が時とともに変化する有様を追跡した。代表的の結果を図示すると Fig. 3 の如くになった**。

ハ) 主要な知見

1) 実験 1 に於ては原肉の鮮度低下に伴つてすり身の粘着力と押込みの抵抗は相共に減少し、同時にれん製品の凹みの強度と破れの強度がこれらとほぼ平行して減少した。(Fig. 1) 但し原肉の放置時間がごく短い (20 時間以内) 間はこれらの測定値が僅かに上昇することが認められた。

2) 実験 2 に於てすり身の放置中に坐りが現れる際には、坐りは粘着力が一旦増加した後減少することと、押込みの抵抗が増加することによつて記録されたが、その現われ方は a, b, c の 3 通りの型に分たれ得、しかもこれは原肉の鮮度に関係していることが認められた。原肉の放置時間は a では 0 時間、b では 10°C. にて 50 時間以内、c ではそれ以上のばあいである。a では押込みの抵抗の温和な増加が認められ、b ではそれが顕著であるが、c では坐りが現われなかつた。

ニ) その他の知見

実験 1 に於て原料サメ肉が新鮮な間はその切身は軟く、ひき肉は僅かに粘り気をもち、食塩を加えてらいかいすると強く粘り着くようになった。サメ肉を長く放置すると切身はプリプリと弾力のあるものとなり、これを chopper にかけると手応えが強く、ひき肉は粒状の gelatin を僅かに膨潤させたかのような外見となつて、これよりすり身を製しても殆ど粘着力を生じなかつた。すり身の色は原肉の鮮度が高い間は淡紅色微光沢であつたが、鮮度の落ちた肉を用いると白色に透明でつやのないものとなつた。原肉の pH は初め 6.4 であるが、20°C. 100 時間後には 9.1 にまで上昇しており、実験の中期には軽い腐敗が起つていた。(Fig. 2A)

これらのすり身を蒸煮すると新しい原肉からは白色微光沢のきめの細かいかまぼこ様のものを生じ、原肉の鮮度が落ちるに従つてはんぺん様のものをへて鈍白色できめの粗いこうやどようふ様のものとなつたことは前にのべた通りである。

Ⅲ 考 察

イ) すり身の物性

原肉の鮮度が低下するとすり身の粘着力等が減少するのはなぜであらうか。

粘着性：新鮮なすり身のもつ注目すべき特性である。粘着の現象は粘弾性の適当なくみ合せによつて生ずるといふる現象 (中川：1950⁶) に類するもので、ある種の高粘性流体に特有な性質の一つであると私たちは想像している。ここに用いた簡易法によつて粘着力 T として測定される力は、前に報じた如く³ 密着用円盤に対するすり身の附着力 ΔA と、すり身の凝集力 ΔC との函数であると推定されるが、その値の大小は高粘性流体内の溶質分子の分散状態に関係するものと考えられる。

また押込みの抵抗として測られる値は高粘性流体の粘度の函数であらう。

それ故原料サメ肉の鮮度が低下すると共に、対応するすり身に於て粘着力と押込みの抵抗に変化を生ずることは、すり身の sol の分散状態が変化したためであるとして説明することができる。

* この種の実験を二度くりかえしてほぼ等しい結果を得た。それらの一部は前報に掲げた。

** この実験には実験 1 に示されぬ方の粗のすり身を用いた。

一方平野 (1942⁷⁾) はヒラメ肉を低温で放置した後に肉中の myosin 区蛋白質の減少することを、又清水等 (1952⁹⁾) と大竹 (1952⁹⁾) は魚肉の放置中に塩溶性蛋白質の減ずることを報じている。

然るに後述の如くすり身の粘着力と粘性は主として筋肉中の myosin* が sol となつていることに基いて形成されるのであるから、上の分散状態の変化とは myosin が sol 化し難くなつた結果に他ならないと推定することができる。

すり身が筋肉蛋白質の sol よりなることは従来より想像されて来たことであるが²⁵⁾, myosin は原肉中では恐らく gel 状** (BAILEY: 1944¹¹⁾) であつて、機械的破壊をうけてひき肉となつただけでは gel のままに止るから粘着力も小さいのに反し、これが NaCl と共にらいいされて生じたすり身は粘着力が著しく大きくなつていることは (Fig. 1A 及び B), 上記の gel から sol への分散状態の変化によつて説明されることも又、この説の妥当性を裏書きしている。

又この sol が高粘性であることは筋肉蛋白質の主成分である myosin が sol 中に於てせんい型をとり、対応する濃度の粒状蛋白質の sol よりははるかに大きい粘度を示すこと (EDSALL 等: 1930¹⁴⁾) の一例であらう。

尚上のひき肉と加塩されたすり身との間には両者をそれぞれ蒸煮してえた熟凝固生成物に於てもそれらの固相の微細構造について差が見出された。即ち衆知の如くひき肉からは身のしまつた、弾性の少い脆いものを生ずるのに対し、すり身からは弾性のある、強靱で均質なれん製品をあたえるのであるが、これは加熱前の状態が上記の如き gel*** から sol に移行したことに由来するのであると説明される。

ロ) 蒸煮製品の物性

蒸煮されたれん製品の物性が原肉の鮮度に応じて変化するのはいかにしてであらうか。

まずここに用いられた測定法の中凹みの強度とは、れん製品を一つの弾性体とみなしたときの歪力/歪みの比として表される弾性の、また破れの強度とは弾性体のひきちぎりに対する強さのそれぞれ近似的な指標と考えられる。

平野 (1942⁷⁾) は各種の鮮度のヒラメ肉よりれん製品をつくり、その弾性率は原肉の鮮度が低下する程低下するが、その低下は又先にのべた myosin 区蛋白質の減少とも平行するから、れん製品の弾性に与るものは myosin 区蛋白質であるとの結論をえた。

かくてすり身の熟凝固によつて生じたれん製品の変化曲線については、前記の如く新しい原肉からつくられたすり身は、恐らく比較的均質な、分散度の高い sol よりなると考えられる高粘性のものであつて、これが蒸煮されると、恐らく比較的ちみつな微視的網状空間構造をもつ弾性体を生ずるのに対し、原肉が新しくないばあいには不溶性の変性蛋白質がふえ、これは NaCl とらいいしても sol とならず、ただ機械的に破碎されることによつて比較的粗な粒子となつて末変性蛋白質の sol の中に懸濁するため、すり身の分散度は低くなり、蒸煮に際しても凝固生成物の網状空間構造がさのみちぎりに発達しないためであらうと示唆することができる****。

* ここにいう myosin とは一般的かつ古典的な意味のものであつて、その詳細については例えば HAKOIR (1951¹⁰⁾) によつて説明されている如く、actomyosin を中心とする一群の蛋白質を指している。

** BATE-SMITH (1934¹³⁾) 及び ANSON (1945¹³⁾) は沈澱した状態にあるという。

*** 原肉中の gel 状態とは後述の坐りの際に形成される gel 状態とは別のものであつて、前者では分子の配列に比較的規則性があるが、後者では分子の配列が不規則であると想像される。

**** 鮮度の低下した魚肉に於て是を生じないのは筋肉蛋白質が変性して食塩水に不溶性となり、したがつて sol を形成しないから加熱に際して gel を作らぬのであるとの考えは清水 (1946²⁶⁾) によつて指摘されているが、具体的に実証されていない。

しかしれん製品の弾性を生ずるためには、原肉の鮮度の如何にかかわらず上記のほか巨視的な気泡を含むことによることが大きいと考えられる。なぜならばらいかいの仕草の間にすり身の中に気泡が盛りこまれていることが、らいかいの間の比重の減少と、すり身の顕微鏡的観察(草間等：1950¹⁵⁾)によつて確認されているからである。やまのいもを加えてつくつたはんぺんはれん製品の中で最も軽く軟いものであることもその結果であると考えられる。

このほか肉中の水分量はすり身中の蛋白質濃度に影響し、従つて上記網状構造の疎密如何に影響するであろう。

しかしれん製品の弾性に対してははじめにあげた蛋白質分子の分散状態が質する役割の重大さも否定できない。何となれば同一のすり身を材料としても、それを直ちに加熱するか、或はそれを放置して坐りを起させて後に加熱するかによつて、凝固生成物の足は後者のばあいの方が遙かに強くなるという事実(清水：1944¹⁶⁾)を見れば、水分、気泡その他の化学的組成が全く等しいはずのこのばあいにも、蛋白質分子の分散状態の相違することによつて足の強さも同一でありえないことが明らかであるからである。

なお放置の時間が20時間未満の間は破れの強度を除く4種の物性がいくらか増加している。(Fig. 1)これは肉の放置中に ANSON (1945¹⁷⁾ や HARGROWITZ (1951¹⁸⁾) のいうが如き Unfolding (とけほぐれ) が起り、myosin がせんい状に近づいたためと想像することが可能であるが、実験的根拠に不足している。

ハ) すり身の坐り (Setting)

すり身を放置した際に現われる坐りについては Fig. 3 にみられる通りであるが、粘着力の喪失と押込みの抵抗の増加とによつて示される坐りの出現は、その変化の型から a, b, c の三通りに分けられ、それは原肉の鮮度と関係のあることが判つたことは前述の通りである。

このとき押込みの抵抗として測られる値は、すり身が坐らない中は前記の通り粘性流体の粘度を測っているわけであるが、坐りが起つてすり身が弾性体に変化したときには、破れの強度の如くその弾性体の弾性の降伏点の如きものを測定することとなり、その分かれ目は荷重の値として 100 g. 前後であつた。

すり身の坐りに就ては既に平野 (1939¹⁹⁾、清水 (1944¹⁶⁾) 等の研究がある。最近には右田と岡田 (1952²⁰⁾) が各種の塩類を用いて行つた実験によれば、魚肉の坐りは主として界面化学的に吸着された ion の媒介によつて魚肉蛋白質が水和し、gel 化する現象であるが、gel の骨格構造も坐りの現象に与つているのではなからうかと説明された。

c 型の如く変性の進んだ魚肉に於ては調製直後のすり身に於ても粘着力は小さいから、前記の如く可溶性蛋白質が著しく減少していると考えられる。それ故右田等の説の如く蛋白質分子が ion を介して水和を行ふべき中心も減少し、或は又 gel の骨格構造を作るべき単位も少くそのため坐りは起らないものと考えられる。

新鮮肉よりつくつたすり身に見られる a 型の坐りよりも 23 又は 43 時間放置した原肉によるすり身に於ける b 型のそれの方が急激かつ顕著であるのは何故か。

これは前に述べた如く原肉の放置中に起る Unfolding の影響によつて、すり身の内部に於ても b 型のはじめの状態の方が a 型のはじめのそれよりも蛋白質の分散度が高く、水和の中心に富むからであるとして一応説明づけることができる。

もつとも HARGROWITZ (1950¹⁸⁾) は pH の変化が Unfolding の原因となることをのべており、又右田等 (1952²¹⁾) はアブラの坐りが pH によつて差を生じ、pH 7.5 附近で強い坐りを起すことに言及している。

* この値は測定の際に用いた試料すり身の容器の大きさによつて変化するものと考えられる。この際直徑 7~9 cm. のシャーレの中に厚さ 2 cm. となるように試料を入れた。plunger は直徑 10 mm. のものを用いた。

この実験の際にも pH の影響がないとはいえない。原肉の pH は a 型のばあい 6.4, b 型で 6.5~7.0, c 型では 9.0 附近であった。

二) 坐りの予知法

坐りはれん製品工業に於て忌避されている現象である。従来坐りとは粘着力がなくなつて弾性を増すことと考えられて来たが、この実験の結果によればそれを坐りとよぶことの可否は別として、粘着力がなくなる前にまずそれが増加し、然る後に従来いわれてきたような坐りの現象が認められることが判つた。それ故要すれば坐りの発生を事前に予知することもできるわけである。

木) 水分の影響

Fig. 2 に見られるすり身及びれん製品中の水分は Fig. 1 の諸物性の変化に対して増減の關係が反比例しているといふ。ここにいう水分とは用いた分析操作上蛋白質の保水量と考えるべきであるが、上記の諸物性の値はこの水分の多少によつて決定されたのではないかとまず考えられる。

しかし吉村等 (1951²²) 又は高田等 (1951²³) が行つた実験に於ては、水分量が原肉とかわりないような条件の下でタラ肉の冷凍貯蔵時間が長い程それより製したれん製品の足も弱くなる事實が認められ、この際の肉中の水分量には変りがない訳であるから、これより類推すれば 77~85% の間の保水量の変化が足に関する諸物性の変化の主な原因なのではなく、両者は各々筋肉蛋白質の前にのべたような化学的变化の結果として相伴つて生ずる現象の一つであると考えられる。

へ) 腐敗の影響

Fig. 2 にみられるように pH はこの実験中に放置 40 時間にして既に 9 に達し、サメ肉特有の尿素を基質とする腐敗 (清水等: 1951²⁴) が始まつていることを示している。この際は蛋白質分子自身の変化ではなく、その周囲の低分子化合物の変化に止まるであろうが、100 時間以上放置をすると腐敗臭を生じ (高橋等: 1952¹)、これは proteolytic な腐敗であつて蛋白質の構造に大きな変化を被むると推察されるので、これ以後のことについてはふれないことにする。

ト) 酵素系の役割

以上の説の中では筋肉蛋白質の colloid 的变化に注目し続けたために、筋肉の死後変化に於て活潑な働きを演じるべき酵素系については何らふれていない事が非難されるであろう。ここでは酵素系の存在を無視したのではなく、その活動の結果として基質の一つたる筋肉蛋白質に生じた変化の後を追つたことに他ならない。

IV 要 約

1) ヨシキリサメ肉を 20°C. に放置して種々の鮮度の試料をつくり、それより一定の手続きによつて調理したひき肉、加塩すり身、及びれん製品について、前に報告した各二種の測定法によりその物性を測定し (ひき肉及びすり身では粘着力と押込みの抵抗、れん製品では凹みの強度と破れの強度)、原肉の鮮度との關係を求めた。(Fig. 1, Fig. 2)

2) すり身とれん製品の各二種の物性の値は原料魚肉の鮮度の低下に伴つて減少した。この原因は原肉の放置中に筋肉蛋白質の変性が進行し、ためにすり身の sol の分散状態が変化し、ひいては熟凝固生成物の微細構造にも影響するからであると説明された。ただし原肉の放置時間が短い間にはすり身とれん製品の諸物性の値は僅かに増加した。(Fig. 1)

3) 各種の鮮度の原肉より製したすり身を 20°C. に放置すると坐り (setting) が起り、粘着力の減少と押込みの抵抗の増加が認められた。この際の変化の傾向について坐りの型を 3 種に大別することができたがその差の原因は原料魚肉の鮮度が変化するに従つてそれより製したすり身の中の蛋白質の分散状態が相違するためであると説明された。(Fig. 3)

終りに終始御指導を賜つた右田正男先生と高橋豊雄、永田米作の両氏に厚く感謝する。殊に右田先生は不

完全な原稿を数回にわたり精読し注告して下さつことを記して御礼申し上げる。又費用の一部は水産研究会及び森村豊三会の御援助によつたことを感謝を以て附記する。

文 献

- 1) 高橋登雄, 松本重一郎, 新井とみ子: 日水会誌, **17**, 217~227 (1952).
- 2) 松本重一郎, 新井とみ子: 日水会誌 **17**, 377~384 (1952).
- 3) " " : " **18**, 319~326 (1953).
- 4) 富士川昌彦, 三宅正人: 日水会誌, 印刷中, 日本水産学会年会口演, 1952年4月4日.
- 5) 志水 寛, 清水 亘: " **19**, 596~602 (1953).
- 6) 中川鶴太郎: "現代膠質学の展望" 第2集, 学術図書, 東京 (1950), 67~91.
- 7) 平野 弘: 日化, **63**, 1081~1084 (1942).
- 8) 清水 亘, 日引重幸: 日水会誌, **17**, 301~304 (1952).
- 9) 大竹茂夫: 日本水産学会大会口演, 1952年9月27日.
- 10) G. HAKOIT: "Biochemistry of Fish", Cambridge Univ. Press, England, (1950), 9.
- 11) K. BAILEY: "Advances in Protein Chemistry" Vol. 1, Academic Press Inc. Publ., New York, (1944), 290.
- 12) E. C. BATE-SMITH: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **B114**, 494 (1934).
- 13) M. L. ANSON: "Advances in Protein Chemistry", Vol. 2, (1945), 376.
- 14) A. L. VON MURALT and J. T. EDSALL: *J. Biol. Chem.*, **89**, 289 (1930).
- 15) 草間秀俊, 佐々木忠義他: "搾乳機の研究" 日本機械学会, 東京, (1950), pp. 29.
- 16) 清水 亘: 日水会誌, **12**, 165~172 (1944).
- 17) M. L. ANSON: *loc. cit.*, (1945) 374.
- 18) F. HAURCOWITZ: "Chemistry and Biology of Proteins, Academic Press Inc. Publ., New York, (1950), 129.
- 19) 平野 弘: 日水会誌, **8**, 29~40 (1939).
- 20) 右田正男, 岡田 稔: 日水会誌, **18**, 117~1, 159~170 (1952).
- 21) " " : 日本水産学会大会口演, 1952年9月26日.
- 22) 吉村克二, 久保周一郎, 相馬豊造, 村上国男: 日水会誌, **17**, 74~82 (1951).
- 23) 高田 侃, 後藤安正: 日本水産学会東北支部会報(昭26), **1**, (1951).
- 24) 清水 亘, 大石圭一: 日水会誌, **16**, 423~427 (1951).
- 25) 清水 亘: "蒲鋒" 生活社, 東京, (1945), 16.
- 26) " 水産界, **755**, 14~16 (1946).

魚肉の坐りについて—Ⅲ. 坐りに対する有機變性剤の影響

右田 正男・岡 田 稔

(東海区水産研究所)

Setting Phenomenon of Fish Muscle—Ⅲ.

Action of Organic Denaturants Especially on the Formation of Friable Jellies

Masao MIGITA and Minoru OKADA

1. Intending to throw light on the structure of set meat, influences of urea and guanidine hydrochloride (abbrev. G-HCl), well-known protein denaturants which are deemed to cleave the hydrogen-bond, on setting phenomenon of horse mackerel meat have been studied. The amounts of added reagents are conveniently expressed in terms of mole concentration of the solutions which would be formed when the reagents are dissolved completely in water present in the meat.

2. Urea makes the meat set in concentrations between 0.75 and 1.0 mol. and produces a jelly with high elasticity and strength in concentrations between 1.5 and 2.0 mol. but a friable one beyond 2.5 mol. When water has been added to the meat, the strength of the jelly formed decreases markedly with the increase of water content, and in lower concentrations of urea, the meat does not set and separation of water is observed (Fig. 1).

3. G-HCl behaves in the same way as urea does. But the former is effective in lower concentrations than the latter. Thus the minimum concentration of G-HCl to cause the meat set lies between 0.2~0.3 mol. When the concentration increases beyond 0.7~1.0 mol., a friable jelly is formed (Fig. 2).

4. Friable jellies produced by urea and G-HCl are quite different from those by I- and

	Urea (4~6 M) G-HCl (3 M)	KCNS (0.5 M)
Appearance	Natural color of the meat. (Yellowish in the case of urea). Lustrous, transparent. Network structure is observed macroscopically. Friable without resistance on pressing.	Whitish. Lustreless, opalescent. Appears like an aggregation of fine particles. Friable after some resistance.
Course of formation	Forms jelly with high strength first, which gradually decreases J. S. and becomes friable.	Forms friable jelly from the beginning.

CNS⁻ in their properties as well as in the course of formation, as shown in the above table and Fig. 3.

5. The fact that the protein denaturants produce friable jellies through jellies with high elasticity and strength, seems to suggest that formation of network structure is a factor as important as hydration of the protein in setting phenomenon of fish meat.

前報^{1),2)}に於いて魚肉の坐りに及ぼす無機塩の影響を検討して、特に陰イオンの坐りを起させる方に HCFMEISTER 順列の存在することから、無機塩によつて肉蛋白の水和が増進されることが坐りに大きな役割をなしていることを明かにした。しかし魚肉の坐りの現象の中には単に水だけでは説明し難いもののあることも明かである。例えば肉蛋白を水和させる力の強いと考えられる I⁻, CNS⁻ がある濃度以上存在すると肉糊は急速に固化するがこの坐つた肉はゼリー強度* が低く且脆いものであつて、これより肉蛋白を水和させる力の弱いと思われる Cl⁻, NO₃⁻ (同濃度), 低濃度の I⁻, CNS⁻ によつて坐つた肉の J. S が高く弾力の強いのと全く異つてゐる³⁾。この性状の相異は単に水合という要因だけでは説明し難い。

坐りが一種の蛋白のゲル化である事を考えるとゼラチン等のゲル生成について種々推論されている³⁾、蛋白の水和という要因の外に少なくとももう一つの要因、即ちある種のゲルの骨格構造の形成が大きな役割をなしているのではないかと考えられる。脆い坐りとはこの骨格構造の形式が不完全であるか又は部分的に崩壊した場合ではないかと言うことも考えられる。骨格構造の形成をゲル化の要因の一つであると考えるとき I⁻, CNS⁻ は蛋白を変性させる作用があるといわれるが、この性質が脆い坐りの生成と密接な関係がある様に想像される。この点を確かめると共にゲルの骨格構造の形成が坐りの大きな要因である事を直接証明することは勿論望めないにしてもこれを支持しようと考えられる事実を得たいと考え、これまた蛋白の変性剤といわれる尿素、塩酸グアニジン** を用い坐りに及ぼす影響をしらべた。

実 験

実験材料としては前報同様に細挫したマアジの精肉を用いた。マアジ肉の水分は一般に 75% 前後であるから、乾物を一応蛋白とみなすと肉中の水分/蛋白は 3/1 となる。以下の実験では肉の水分の測定はその都度行わず 75% と仮定して行つた。なお**坐りの判定**は五官検査によつてその性状を検すると共に松本氏⁴⁾の Jellometer で氏の所謂破れの強度を測つて J. S を求めた。

〔実験1〕 試薬及び蛋白濃度の影響

細挫した肉に水を加えて水分/蛋白の比を種々に変えこれに尿素、G-HCl を加えて混和攪はん 20°C に 18 時間放置して試薬濃度及び蛋白濃度の坐りに及ぼす影響をみた。尚添加試薬の濃度は試薬が肉中の水分に完全に溶けると仮定した場合生ずべき溶液のモル濃度で示してある。

A) 尿素の影響 (第1図)

水分/蛋白=3/1 のアジ肉に尿素を加えると 0.5 M 濃度以下では坐らず、0.75~1.0 M 以上で坐りを起し尿素濃度が高くなるにつれ 1.5~2.0 M までは J. S の高い弾力のあるしなやかな坐りを生ずる。更に濃度が高くなると (>2.5 M) 坐つた肉は弾力を減じ J. S は低くなる。その性状は I⁻, CNS⁻ により生じた脆い坐りの白色で光沢がなく固いのと異なり、肉色で光沢があり、しなやかな感じのものである。更に尿素濃度が増して 6~10 M になると色は次第に肉色から黄色に変わり透明さをまし押すと抵抗なく崩れる様になる。

肉に水を加えて水分/蛋白=4/1, 5/1 とすると、4/1 では 1.0 M, 5/1 では 1.5 M の尿素濃度でも肉は粘稠とならず水を遊離してしまう。しかし尿素の濃度がこれより高くなると水を保持して坐りを起し 2.0 M

* 以下 J. S と略記

** 以下 G-HCl と略記

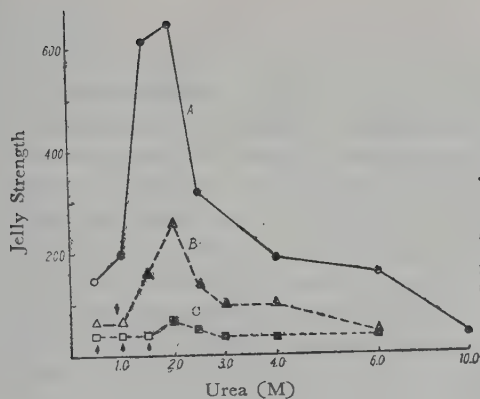


Fig 1. Setting by urea
water/protein: A 3/1, B 4/1, C 5/1
● Jellified, ○ not jellified
The arrow shows separation of water.

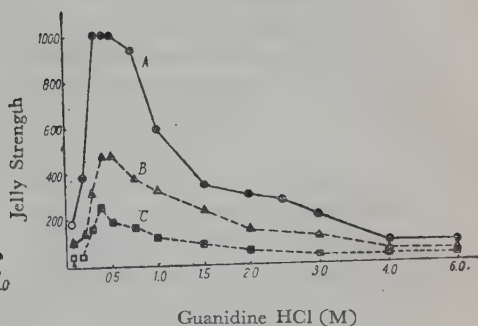


Fig 2. Setting by Guanidine HCl
water/protein: A 3/1, B 4/1, C 5/1
● Jellified, ○ not jellified
The arrow shows separation of water.

までは尿素の濃度の増すに従つて J. S をますがそれ以上では脆くなる。同じ 2.0 M の濃度では水分/蛋白の比が 3/1, 4/1, 5/1, と大きくなるにつれ J. S は 650, 260, 70 と急速に低下する。

B) 塩酸グアニジンの影響 (第2図)

水分/蛋白=3/1 では 0.2~0.3 M 以上の G-HCl で坐りを起し、変性剤の濃度が高くなると坐つた肉

の J. S も高くなる。0.75~1.0 M 以上では G-HCl 濃度のまずにつれ坐つた肉は脆くなり J. S は低くなる。脆い肉の性状は尿素の場合よりもやゝ固い感じがあるが、肉色で光沢があり透明なのは尿素の場合と同様で無機塩による脆い坐りとは全く性状が異なる。しかし G-HCl の場合は尿素の場合と違つて G-HCl 濃度がましても肉の色が黄色に変らない。又 3.0 M では高濃度 (6.0~10.0 M) の尿素と同様脆さを示すが、4.0~6.0 M の高濃度では逆に固化した肉はやゝ粘糊性を帯びフニャフニャした感じのゼリーとなる。

水分/蛋白が大きくなるにつれ J. S は急速に低下するが 4/1 では 0.1 M, 5/1 では 0.3 M 以上では水を分離しない。即ち尿素の場合よりも低濃度で水を保持する様に思われる。又坐りを起し始める濃度、最も J. S の高い坐りを示めす濃度、脆い坐りを起す濃度も

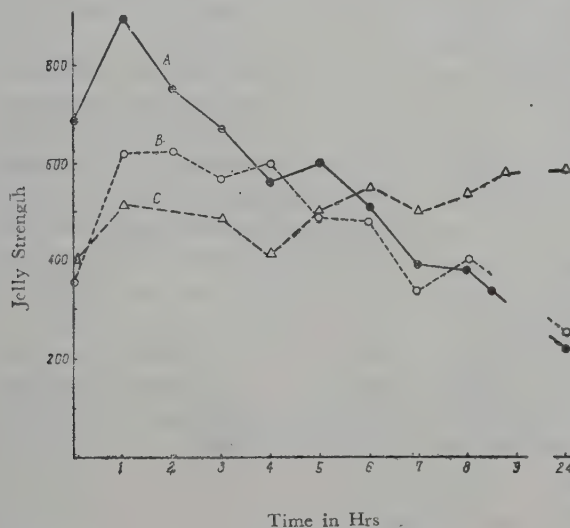


Fig 3. The course of formation of friable jellies by protein denaturants
A: 3 M G-HCl B: 6 M urea C: 0.5 M KCNS

G-HCl の方が尿素よりも低い。

〔実験 2〕 時間的経過

尿素, G-HCl によつて脆く坐つた肉には J. S の高い坐つた肉に特有な肉眼的網状組織が認められ、無機塩による脆い坐りの細かな粒子の集合した感じの組織とは違つている。前報²⁾で述べた様にある濃度以上の CNS^{*} による場合は肉は播漬中既に固化し、しかも固化し始めから脆いゼリーとして坐る。高濃度の尿素, G-HCl でも肉は急速に固化するが固化したものは弾力があり J. S が高い。併しこれを 20°C, 18 時間放置した後は脆くなり J. S も低い。此等の点から尿素, G-HCl による脆い坐りは無機塩の場合と違つて一度 J. S の高い坐りを起し、それが脆くなつてゆく様に思われる。そこで水分/蛋白=3/1 のアジ肉に夫々尿素 6.0M, G-HCl 3.0M* になるように加えて混和播漬後 20°C に放置し時間的経過をみた。その結果は第 3 図に示す様に J. S が高くなつてゆく反応とこの様にして出来た弾力のある J. S の高い坐つた肉が脆くなつてゆく反応との 2 つが相続しておこつているのが認められる。即ち G-HCl では 1 時間、尿素では 2~4 時間までは坐つた肉の弾力がまし J. S が高くなるがそれ以後では坐つた肉は脆くなつていく。

〔実験 3〕 放置温度の影響

同濃度の試薬を用いても放置温度によつて坐つた肉の性状が著しく違うことを屢々経験したので放置温度の影響を調べてみた。即ち水分/蛋白=3/1 の肉に 1.0M, 6.0M 濃度になる様に尿素を加え、5°C, 20°C

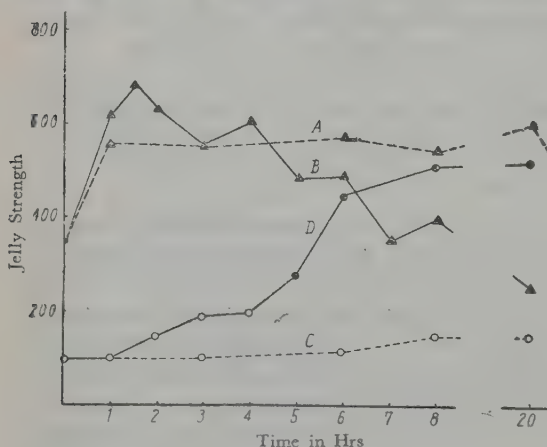


Fig 4. Effect of temperature on setting

A: 6.0M urea 5°C B: 6.0M urea 20°C

C: 1.0M urea 5°C D: 1.0M urea 20°C

● Jellified, ○ not jellified

の 2 温度に放置して坐りつ時間的経過を見た (第 4 図)。尿素濃度 1.0M の時 5°C では 20 時間後でも坐らないが、20°C では 5 時間で坐り 8 時間までは時間と共に J. S も高くなる。6.0M 尿素では 5°C, 20°C 共に 1 時間までは坐つた肉の J. S は急速に高くなるが、その後 5°C では 20 時間後でも J. S の低い弾力のある坐りのまゝであり 45 時間後観察した時に脆い坐りとなつていた。しかし 20°C の場合には 4~5 時間後から坐つた肉は脆くなる。

J. S の高くなる反応には 6.0M の場合は温度の影響は認められないが、1.0M の場

合には明かな差が認められる。又 J. S の高い坐りが脆くなる反応にも温度の影響が著しく現れ、而してとも温度の高い程促進される事が判る。

考 察

上記の実験に明かなように尿素, G-HCl のような蛋白変性剤もある濃度以上存在するときは無機塩の効

* 最も典型的な脆い坐りを生ずると思われる濃度

台と同様にアジ肉に坐りを起させる。変性剤の濃度がますにつれて弾力のある J S の高いゼリーになるが更に試薬の濃度がますと坐つた肉は脆いものになる。この様に試薬の濃度がますにつれて J. S の高いゼリーを形成し更に濃度が高くなると坐つた肉が脆くなることは I⁻, CNS⁻ による坐りの場合とよく似ているが、次々の場合にみられる脆い坐りは第 1 表の如く五官検査による性状からみても又脆い坐り生成の時間的経過からみても全く違つてゐる。又 6M, 10M の高濃度になる様に此等の有機変性剤を加えても無機塩 (3M) により起される所謂塩析、蛋白の凝固沈澱が認められない。

第 1 表 脆い 坐 り

試 薬	坐 つ た 肉 の 性 状	時 間 的 経 過
尿素 (6-10M) G-HCl (3M)	肉色～黄色、透明、光沢あり、肉眼的網状組織が認めらる。押すと抵抗を感じずに潰れる。	一度 J. S の高い坐りが形成され時間と共に脆くなる。
KCNS (0.5M)	白色、不透明、光沢なし、細かい粒子が集合した様な組織。押すと一応固い感あり、ある程度力を加えると容易に砕ける。	始めから脆い坐りとして形成される。

尿素、G-HCl の蛋白変性剤としての作用は生の蛋白 (Native protein) に特有の形状を保たしめている分子内水素結合を切り蛋白鎖の変形を起させるものと説明されている⁶⁾。この変性作用は例えば卵アルブミンの実験で SH 基を出現せしめる濃度、出現する SH 基のあらわれ方、その他の諸性質から尿素の方が G-HCl よりも弱い事が推論されているが⁷⁾、坐りの実験に於ても坐りを起し始める濃度、J. S の高い坐りをつくる濃度、脆い坐りをつくる濃度が尿素よりも G-HCl の方が遙かに低い。又魚肉蛋白の主成分であるミオシンに尿素、G-HCl を加えるとミオシンの特性である流動変屈折が消失し同時に粘度が低下する。此等の変化は 10^6 の分子量のミオシンが 10^5 の分子量の subunit に分裂したものと推定されている⁴⁾。この subunit への分裂は G-HCl では 0.2-0.3M、尿素では数倍高い濃度から起り始めるが、この濃度は坐りの起り始める濃度に近い値である。このような事実はこれらの有機変性剤による蛋白の変性と坐りとの間に何か関係がありそうなことを示唆するように思える。この点について考察してみたい。

まずかゝる水素結合を切る力のある尿素、G-HCl の存在によつて何故坐りが起るのであろうか。前報で所かした坐りに密接の関係のあると考えられる肉蛋白の水和の増進が此等試薬によつても行われる事は充分に考えられる。即ち蛋白の分子間及び分子内水素結合を切る事によつて蛋白鎖の変形が起り分子内に隠れていた水和の中心 (イオン基及び極性基) を露出させるとか、ペプチド鎖間の水素結合を切りその形成中心 (CO, NH) と変性剤が対すびつ⁶⁾ (第 5 図) 変性剤自身が水分子を引つけるとかにより蛋白の水和が

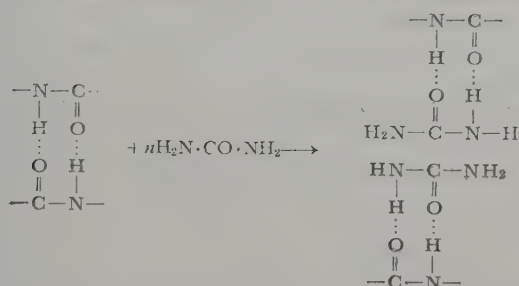


Fig. 5. Cleavage of hydrogen bonds between peptide chains by urea⁶⁾

増進されよう。但し水分 蛋白が大きい場合には 1.0, 1.5M の尿素濃度でも粘稠な肉糊さえ出来ず水を分離する事から考えると、此等の試薬が蛋白の水和を増進する力は無機塩の場合程大きくないと思われる。

変性剤濃度が或る以上大きくなると蛋白の水和が増進され J. S の高い坐りが形成されようという予想に反し脆い坐りが得られ、しかもその脆い坐りが一度 J. S の高い弾力のあるゼリーを経て生ずる

事は単に蛋白の水和という点からだけでは説明出来ない。上記の事実は、ゲルの形成にはゼラチン等について種々推論されている様にある種のゲルの骨格構造の形成ということが大きな役割をなしているという考えを、魚肉の坐りの場合にも入れるならば一応説明しうるように思える。

まず適量の尿素又は $G-HCl$ の存在の下で J, S の高いゼリーが出来るのは、これらの蛋白変性剤によつて分子間及び分子内の水素結合が切られると、蛋白鎖は運動の自由を増して変形を起し遊離反応基の数を増す結果、蛋白鎖間の反応が行われ易くなつて骨格構造の生成が促進されると共に、前に述べた様に肉蛋白の水和も増進されるためと考えられる。次に過剰の変性剤の存在の下で一旦 J, S の高い正規の坐りを生じこれが時間の経過と共に弾力及び J, S を次第に失ひ脆くなつてゆく現象であるが、この後半の反応は過剰に存在する変性剤によつて、一旦出来たゲルの骨格構造の形成に与つている結合が切れるものと考えられる。但し若しそうだすると何故過剰の変性剤の存在という同じ条件の下で反応の前段では弾力が強く J, S の高いゲルが出来るかが問題となる。しかしこれは過剰の尿素又は $G-HCl$ の存在の下でも混和攪漬後相当の間 J, S が増していること(実験2)からわかるように、これらの有機変性剤が水素結合を切る反応速度の小さいため、変性剤が結果的には過剰に存在していても反応の初期に実際に蛋白と反応する量は小さいと考えれば説明しうる。尿素の場合、 $2.5M$ では6~8時間、 $6.0M$ では2~4時間、 $G-HCl$ の場合には $1.5M$ では2時間、 $3.0M$ では1時間と変性剤濃度が増すと J, S の増加しうる時間が減りしかもえられる最高 $J \cdot S$ はどの場合も殆ど同じであることはこの考を支持するものといえよう。

又 CNS^- による脆い坐りが經かい粒子の集合した様な組織をもつてゐる事及び始めから脆い坐りとして形成される時間的経過からみると CNS^- の蛋白変性作用が尿素、 $G-HCl$ に較べて強く且つ速いため蛋白がゲルの骨格構造を形成し得ない様な変性を受けたのではないかと想像される。

過剰の尿素又は $G-HCl$ の存在する場合、一旦生じた弾力のあるゼリーが脆くなつてゆく時間的経過とこれらの変性剤が水素結合を切る作用のあることから水素結合がゼリーの骨格構造を形成する蛋白鎖間の結合の主なものではないかと推論される。

以上の事から間接的であるが弾力の強いゼリーを形成する為には前報で明かにした水和という要因の他にゲルの骨格構造の形成が大きな役割をなしている場合のある事が推論しうらと思う。

摘 要

1. マアジ肉を用いて水素結合を切る蛋白変性剤である尿素、 $G-HCl$ の坐りに対する影響をみた。
2. 尿素は水分 蛋白=3:1 では $0.75 \sim 1.0M$ 濃度で坐りを起し $1.5 \sim 2.0M$ では弾力のあるしなやかなゼリーを形成するが $2.5M$ 以上では坐つた肉は脆くなる。水分/蛋白が大きくなるにつれ低濃度の尿素では水を遊離し、又 J, S も急激に低下する。
3. $G-HCl$ は水分 蛋白=3:1 では $0.2 \sim 0.3M$ 濃度で坐りを起し濃度がますにつれ弾力のある J, S の高いゼリーをつくるが、 $0.75 \sim 1.0M$ 以上では脆い坐りとなる。水分/蛋白が大きくなるにつれ坐つた肉の J, S は急速に低下し、低濃度では水を遊離する。
4. 尿素、 $G-HCl$ による脆い坐りはその性状、生成の時間的経過からみて I^- , CNS^- による脆い坐りとは全く異なる。
5. 以上の事から弾力の強い J, S の高い坐りには前報で明かにした肉蛋白の水和の増進という要因の外にゲルの骨格構造の形成の必要な事を推論した。

文 献

- 1) 右田・岡田：日本水産学会誌 18, 117 (1952).
- 2) " " " 18, 159 (1952).

3) 例えば 水島：物理化学 IV, 1027 共立出版 (1949).

JOHN D. FERRY: *Advances in Protein Chemistry* IV, 1 (1948).

4) EDSALL & MEHL: *J. Biol. chem.* **133**, 409 (1940).

5) 松本・新井：日本水産学会誌 **17**, 377 (1952).

6) HAUROWITZ: "Chemistry and Biology of Proteins" p. 130 Academic Press N. Y. (1950).

7) GREENSTEIN: *J. Biol. Chem.* **125**, 501 (1938).

魚 介 肉 の 膨 潤—I.

酸及びアルカリの影響

岡 田 稔・多田節子

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十九卷 第三号 別刷

昭和二十八年七月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 19, No. 3, July 1953

魚介肉の膨潤—I.

酸及びアルカリの影響

岡田 稔・多田節子

(東海区水産研究所)

Swelling of Aquatic Animal Muscles—I.

Influence of pH

Minoru OKADA and Setsuko TADA

In order to obtain in a simple method knowledge of hydration of fish muscle which plays an important role in behavior of the muscle proteins, a series of research has to be carried out on swelling of muscle. In the present study, effect of pH on swelling of comminuted muscle is examined. Degree of swelling (S) is expressed by volume percentage of sedimentary muscle in a mixture of 1 part muscle and 3 parts water after centrifuged.

In case of horse mackerel muscle, on either side of an isoelectric zone (about 5.0~6.0), addition of HCl up to about pH 4.5, or of NaOH up to about pH 9.5 occasions very pronounced swelling. Further addition of acid or alkali causes slight peptization and the swelled muscle shows weak fluidity (Fig. 1).

KCl, added so as to 0.5 M solution, suppresses swelling of muscle caused by HCl below an apparent isoelectric point, pH 5.5 (pH for the minimum swelling), but above pH 5.5, it exerts an exactly opposite effect, namely, very marked increase in swelling is observed in presence of salt (Fig. 4).

From these facts it is deduced that swelling of muscle cannot be explained simply on basis of osmotic pressure alone, but it seems to have a close relation with hydration of muscle proteins, especially that of myosin. Because solubility of myosin rises on the alkaline side, while decreases on acid side of isoelectric point in presence of salt.⁽⁷⁾

According to the nature of anions or cations, different kinds of acids or bases vary in their effects upon the swelling. For instance, H_2SO_4 (Fig. 2) and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Fig. 3) which both interact with the proteins as a bivalent ion, do not cause so marked swelling as HCl or NaOH.

When compared the swelling of horse mackerel muscle with those of sardine, carp, and skipjack, no appreciable differences are observed among the behaviors of their swelling. On the other hand, the muscle of squid behaves differently from the other fish muscles in the following ways: (1) its isoelectric point (pH 4.8) is lower than that of the others (pH 5.5), (2) marked swelling is observed between 5.5 and 8.5; (3) when pH stands outside of this range, considerable peptization of the proteins occurs to form a viscous solution (Fig. 5).

一種の親水性コロイドである肉蛋白の特性，加工処理中の変化を見てゆくには，親水性コロイドの安定にあづかつていられる電荷及び水和つたしている役割を考える必要がある様に思われる。先に著者等の一人¹⁾は魚肉の坐りには肉蛋白の水和が大きな役割を演じている事を推論し，又 Tarr²⁾は pH の調節，NaCl 添加により冷凍肉の drip が防止しうるのは此等処理により筋肉蛋白の水を結合する力が強められた為であることを明かにしている。この他の種々の現象に肉蛋白と水との相互作用——水和が重要な役割をなしている事は想像に難くない。我々は魚介肉蛋白の水和性を何か簡単な方法でみたいと思い，膨潤現象を取上げてみた。蛋白の様な高分子物質の膨潤は本質的には溶解の一段階であるといわれ一種の溶媒（水）と現象とみなされているから³⁾である。而して水和の中心としては先ず荷電基があげられている。蛋白分子中の荷電基の数に最も影響を及ぼすのは pH である。そこで本報では先ず魚介肉の膨潤に対する pH の影響を見た。

実 験

〔実験方法〕

血合肉を除去した精肉を肉挽にかけ約 2 倍量の水を加えて blender にかけ更に細切，均質にする。これに酸及びアルカリを加えて pH を調節する。添加液は常に肉 10g に対して 30cc になるようにした。pH を調節した試料を 50cc 容目盛附沈澱管に移し 5°C に 18 時間放置後，4000 r. p. m. 10 分間遠心分離して沈澱量を観測し，又試料の状態を観察する。

試料の全容量が T ，沈澱容量が P の場合

$$S = \frac{P}{T} \times 100$$

即ち沈澱の容量 %， S を以て膨潤度とした。尚 pH の測定には硝子-カロメル電極 pH meter を用いた。

〔実験 1〕 アジ肉の膨潤曲線

アジ肉を用い酸として HCl，塩基として NaOH を用いて pH の影響をみた。(Fig. 1)

アジ肉の pH は 6.0 附近でありこれをそのまま膨潤させると分離液はやや濁っているが酸の添加とともに膨潤度は次第に減少し pH 5.4~5.8 では膨潤は最低となり肉は固く沈澱し，無色透明な上澄液とはつきり分れる。更に添加酸量が増えると pH 5.0 以下から肉の膨潤度は急激に上昇し pH 4.5 附近では完全に膨潤し，白色の柔い gel が形成される。pH が更に低くなると肉は流動性を帯びて来る。

又アルカリ側に於ても pH の上昇と共に膨潤度は漸次上昇し液

の濁度も増してくる。pH 9.3 附近で完全に膨潤し gel を形成する。更に pH が高くなると肉は流動性を帯び 11 以上では完全な sol 状態となる。9.3~10.0 の間に膨潤曲線に谷が現われるが此の場合 9.3 以下の場合と異り肉と液との境界は判きりせず沈澱した肉も粘稠性を帯び且つ流動性があり溶けかかっていると

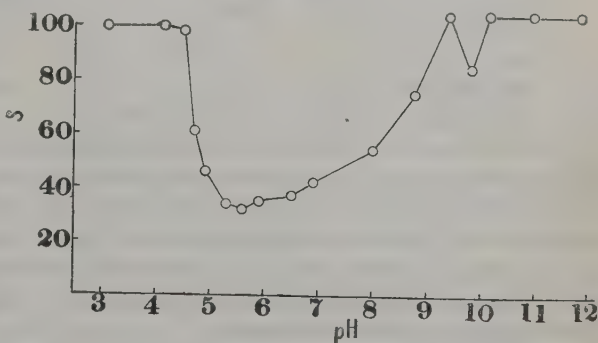


Fig. 1 Influence of pH on swelling of comminuted horse mackerel muscle. S (degree of swelling) shows volume percentage of sedimentary muscle in the mixture of 1 part muscle and 3 parts water after centrifuged.

いう感がある。一般に酸性側では肉の色調は白色であるのに対し、アルカリ側では肉色～黄褐色である。

〔実験2〕 酸及び塩基の種類の影響

実験1では pH の調節に HCl, NaOH を用いたが酸として HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , 酒石酸, 蔞酸及びクエン酸を用い, 塩基として KOH 及び $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を使用し実験1と同様アジ肉を用いて膨潤曲線を求めた (Fig. 2, 3).

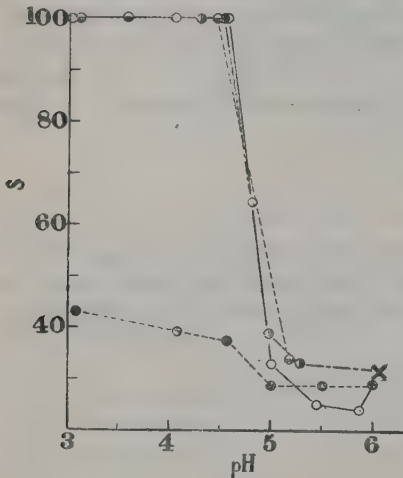


Fig. 2 Influence of acids on swelling of comminuted horse mackerel muscle.
× without acid; ○ HNO_3 ; ● H_2SO_4 ;
○ H_3PO_4 ; ● acetic acid

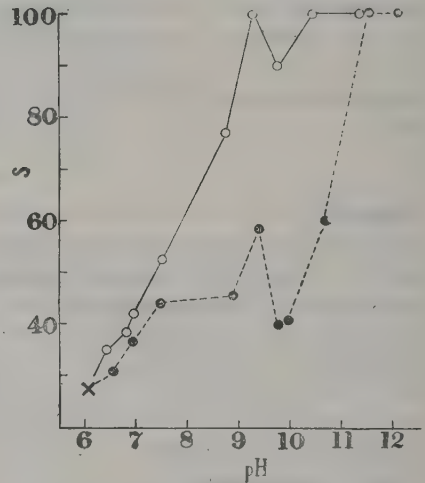


Fig. 3 Influence of alkali on swelling of comminuted horse mackerel muscle.
× without alkali; ○ KOH; ● $\text{Ba}(\text{OH})_2$

いずれの酸の場合でも pH > 5.0 では肉は固く沈澱し液は清澄であるが, HNO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH その他の有機酸は細かい性状では違っている所もあるがいずれも HCl の場合と略同様な膨潤曲線を与えるが, H_2SO_4 のみは他の酸とは異り pH 4.5 以下でも完全膨潤を起さない。

一方アルカリ側では KOH は NaOH と殆んど同様な効果を示すが $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の場合には著しくその様相を異にし, pH の上昇と共に徐々に膨潤性を増加せしめるが, NaOH 等で完全膨潤のみられた 9.5 でも $S=60$ の分離液は殆んど透明である。9.5 以上では一度谷をつくり 11 附近で 100% 膨潤となる。9.5 以上では分離液は白濁, 粘濁で液と沈澱との境界ははっきりしない。NaOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ いずれの場合にも pH 9.5 付近では肉の膨潤状態が違っているのは興味がある。尚最小膨潤度を示す pH を肉の等電点とみなすならばアジ肉の等電点は 5.6 附近 (5.0~6.0) となる。

〔実験3〕 pH による膨潤に対する塩の影響

NaOH, HCl によつて種々の pH に調整したアジ肉に KCl を加えて pH による膨潤に対する塩の影響をみた (Fig. 4)。KCl は試料中の水分に完全にとけたと考えた場合 0.5 M 濃度になる様に加えた。

等電点及びよりアルカリ性側では KCl が存在すると肉の膨潤度は著しく増大し pH 7.0 という低 pH でも 100% 膨潤を示す。之に対し等電点より酸性側では 100% 膨潤を起すべく pH (< 4.5) でも塩の存在する時は固い沈澱, 透明な上澄液を与えて等電点 (塩の存在しない場合) の肉と同様な性状を与える。又 100% 膨潤している肉に塩を加えると肉は即座に凝固沈澱を起す。即ち等電点より酸性では塩の存在は

肉の膨潤を阻害する。

[実験 4] 魚種による pH 膨潤曲線

以上の実験はアジ肉を用いて行つたが、イワシ、カツオ、コイ、スルメイカを使用してこれ等の肉の pH による膨潤の状態を観察した。その結果は Fig. 5 に示す通りである。イワシ、カツオ、コイ肉はアジ肉とよく似た膨潤曲線を与え沈澱状態、又最小膨潤点から判断した等電点も 5.5 附近 (5.0~6.0) にある。所が軟体動物であるスルメイカ肉ではその様相を全く異にする。即ち膨潤曲線から判断される等電点は pH 4.8 附近 (4.5~5.3) であり、又アルカリ性側の膨潤は比較的低い pH から著しく起り膨潤曲線は魚肉が上に凹型であるのに対して凸型になっている。又完全膨潤状態でもイカでは流動性に富み完全な膨潤点から更に酸及びアルカリ度が強くなると粘稠な sol というよりもサラサラした完全な溶液の様な感じになる。

考 察

蛋白の膨潤現象は古くから多くの人によつて研究され、魚肉の膨潤については最近では TARR²⁾ 及び野口⁴⁾ 氏等の研究がある。pH による蛋白の膨潤曲線は DONNAN の膜平衡を用いて屢々説明されており、野口氏等もイカ肉、鯉肉の肉片を用いて酸膨潤を研究し LOEB⁵⁾ 等の提唱する

DONNAN 効果によつて説明している。即ち氏は等電蛋白に酸を加えると所謂 DONNAN の膜平衡が生じ滲透圧が等電点のそれより高くなるので肉の膨潤度が増加すると言っている。アルカリ膨潤も同様に説明しよう筈である。しかし DONNAN 効果では肉蛋白の膨潤を説明し得ない事を TARR は指摘している。即ち氏は Halibut の細切肉を用いての pH による膨潤で、NaCl は酸膨潤を低下させるのに対してアルカリ膨潤を促進する事を明かにし、DONNAN 効果を打消し膨潤を低下せしめるべき NaCl 添加が逆に膨潤を促進するアルカリ側の行動は単に滲透圧では説明出来ないと述べている。我々が実験 3 でみたアジ肉の pH による膨潤に対する KCl の影響は TARR の結果と全く同じである。DONNAN 効果は電解質濃度が低い場合にのみ現われ電解質濃度が高くなれば消失する事が知られている。³⁾ 実験 3 にみられた様に DONNAN 効果を打消すのに充分な量の KCl を加えると等電点の酸性側では完全な膨潤を起している肉が凝固し、膨潤度が低くなるのは一応 DONNAN 効果が消失し、滲透圧が減じた為と説明出来るが、逆に KCl が膨潤を促進しているアルカリ側の影響はこれでは説明出来ない。即ち我々は TARR と同様、少くとも細切肉を用いての膨潤現象は単なる滲透圧現象では説明出来ないと思う。

一般に高分子物質例えば蛋白の膨潤といわれるものは本質的には溶解過程とみなされている³⁾。REAY⁶⁾ は

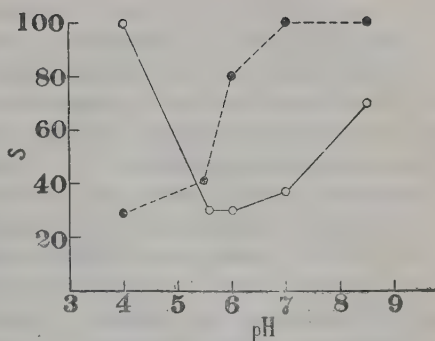


Fig. 4 Influence of pH and KCl on swelling of comminuted horse mackerel muscle. ○ without KCl; ● with KCl.

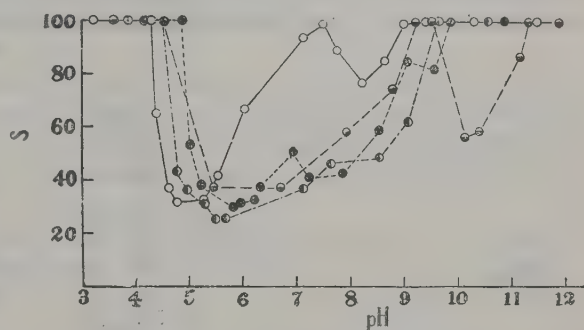


Fig. 5 Influence of pH on swelling of comminuted muscles of ● sardine, ◐ carp, ◑ skipjack, and ○ squid.

多量の 0.05 N~0.005 N の HCl, 及び 0.1 N~0.005 N の NaOH を用いれば筋肉中の可溶性蛋白が完全に抽出されることを見ているがこの抽出条件は 100% の膨潤のみられた条件、即ち $\text{pH} < 4.5$ 及び > 9.5 と合致している様に思われる。本実験では肉全部を用いているので種々の蛋白 (myosin, myogen, collagen etc.) の他、その分解産物、エキス分、無機塩を含んでいる複雑な系で何がこの膨潤現象に関係しているかは各成分を単離して研究する必要がある事は論をまたない。併し肉蛋白の主要成分である myosin は等電点が 5.4 で水に不溶であるが塩の存在によつて可溶性となり、又酸及びアルカリにとける。又塩とアルカリが共存する場合には附加的に依いて溶解度をますが塩と酸とが共存する場合には逆に拮抗的に依いて溶解度が減ずる事を Edsall が報告している⁷⁾。本実験の膨潤曲線は此の myosin の溶解現象——水和現象とよく合致して居り我々の観察している肉の膨潤現象は肉蛋白特に myosin の溶解——水和に起因するところの大きなことを示すものと言えよう。唯我々の実験では溶媒の量が肉に対して限られた量 (3:1) であるために完全な溶液とはならず gel 又は濃厚な sol 状態となつたものであろう。

次に実験 2 に於て、 H_2SO_4 のみが他の酸とくらべて著しく膨潤曲線を異にし、又 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ も他のアルカリと様相を異にしている事を認めた。一定量の肉 (10g) の水懸濁液に N 10 の酸又は塩基を添加し滴定曲線を求めてみると (Fig 6, 7) H_2SO_4 は HCl, HNO_3 と同一の曲線を示しこれらの所謂強酸と蛋白との結合は当量関係にある。従つて H_2SO_4 は蛋白との結合に 2 塩基性酸として働く。これに対し磷酸及び磷酸等の多塩基性酸は肉を同じ pH にするのに HCl 等強酸の 2 及び 3 倍を要し恰も 1 塩基性酸の如く行動し

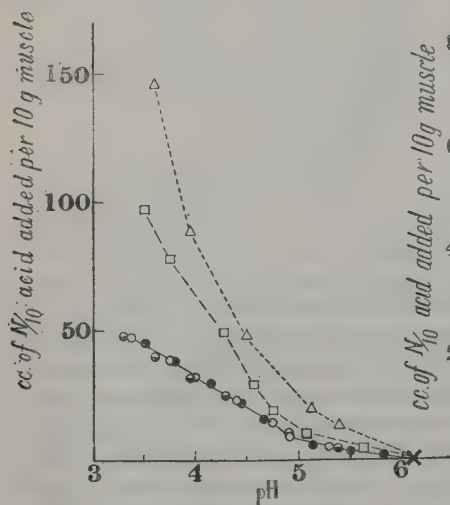


Fig. 6 Titration curve of horse mackerel muscle, x without alkali, O HCl; ● HNO_3 , ● H_2SO_4 , □ oxalic acid, △ H_3PO_4

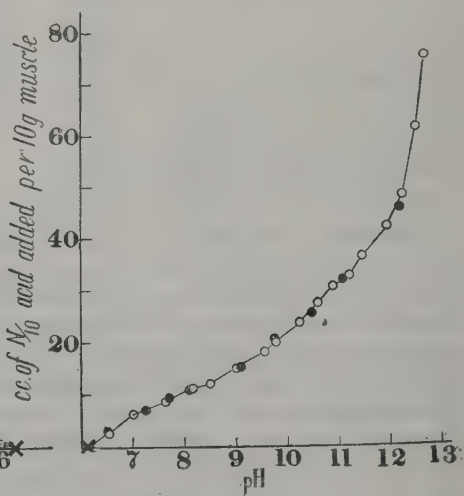


Fig. 7 Titration curve of horse mackerel muscle, x without alkali; O KOH; ● $\text{Ba}(\text{OH})_2$

蛋白とは当量関係ではなくむしろ分子関係で反応する。この事は古くから知られている事 (例えば Hitchcock の edestine での実験⁸⁾) 蛋白と結合して塩をつくりうる酸はその解離恒数が蛋白の $-\text{COOH}$ の解離恒数より大きなもの即ち $\text{pK} < 4$ の酸のみに限られているという結果と一致する。即ち H_2SO_4 は $\text{pK}_2 =$

1.90 であるので二塩基性酸として仿き、 H_3PO_4 は $pK_1=2.12$, $pK_2=7.21$, $pK_3=12.30$ なる故 1 塩基性酸として仿くのであろう。同様な事は 電離恒数の 著しく 異なる塩基の場合にも見られる筈であるが、 $Ba(OH)_2$ は滴定曲線からも判る様に蛋白と当量関係で結合し二酸性塩基として仿く。以上の事から H_2SO_4 , $Ba(OH)_2$ のみが肉の膨潤に対して異常現象を示すのは此等の酸イオン、塩基イオンが2価イオンとして蛋白と反応するため、イオンのコロイド粒子の凝結能力はイオンの電荷が大きくなると異常に増大するという SCHULZE-HARDY の法則から考えるとイオンの荷電の影響が大きく現われて膨潤を低下するためと解釈されよう。

又アルカリ側で膨潤曲線に $pH 9.5$ 以上の所に谷が現われ、 9.5 の両側で肉の性状を異にする事を認めたが蛋白の塩基性アミノ酸残基の解離状態と関係がある様にも思われるが何とも言えない。

実験4に於て軟体動物であるイカ肉は普通魚肉とくらべて膨潤現象が著しく異つている事を認めた。イカ肉の等電点が魚肉にくらべて酸性側にづれている事は野口氏⁹⁾も認められて居り、唯実験方法の相違の為に我々の値とは異つている。等電点が酸性にずれている事はアミノ酸組成即ち塩基性アミノ酸と酸性アミノ酸の割合が魚肉と異つている為とも考えられるが既往文献によれば塩基性アミノ酸含量には差が認められず、又松本氏⁹⁾の酸性アミノ酸含量の測定でもイカとアジの間には差が認められない。従つてこれは単なるアミノ酸組成では説明出来ない様に思われる。此の実験は全肉を用いているので蛋白のみならず、灰分、エキス分等の影響も大きく現われる事も考えられ又蛋白分子の空間的配列迄も考える必要もあるとも思われるが此の解明は今後の研究にまきたい。

又イカ肉のアルカリ性側の膨潤曲線が上に凸な事、完全膨潤点以上では溶液状態になる事はイカ肉が溶解しやすいことを示唆するものとみられるが、此の原因については肉蛋白の組成、肉蛋白自体の性質が違つているからとも考えられ又イカ肉は魚肉とは全く異つた肉組織をもち、水溶液が流動変屈折を示すなど特異性を示すイカ肉の特性¹⁰⁾と何かに関係があるとも想像されるが解明には各成分を単離して研究する必要がある。

以上我々のみた膨潤現象は肉蛋白特に myosin の水和性に密接な関係があると推察され、逆に肉の水和性をみてゆく一つの手段として膨潤現象を用いる事が出来る様に思われる。

摘 要

1. 魚介肉の水懸濁液を用いて酸及びアルカリの肉の膨潤に対する影響をみた。
2. アジ肉では $pH 5.0 \sim 6.0$ 附近で膨潤は最小となり更に pH が低くなると急激に膨潤性をまし 4.5 附近では完全に膨潤する。アルカリ性側では pH の上昇と共に次第に膨潤性をまし $pH 9.5$ 附近で完全に膨潤する。最小膨潤点を肉の等電点と考えればアジ肉では 5.6 附近になる。
3. pH 調節に用いる酸、塩基の種類によつて膨潤に対する影響が異り、蛋白と結合するのに 1 塩基性酸及び 1 酸性塩基として仿くものは同様な効果を示すが、2 価の酸及び塩基として仿く H_2SO_4 , $Ba(OH)_2$ は 1 価のもの程大きな膨潤促進効果を示さない。
4. KCl を添加すると等電点及びそれよりアルカリ性側では肉の膨潤が促進されるが、酸性側では却つて阻害される。
5. 以上より膨潤現象は単なる滲透圧現象では説明出来ず、肉蛋白特に myosin の水和性と密接な関係のある事を明かにした。
6. 魚肉では魚種による膨潤曲線には大きな差異は認められないが、軟体動物であるスルメイカ肉は普通の魚肉と著しく異り、最小膨潤点は酸性側にづれ (イカ肉: 4.8 附近, 魚肉: 5.5 附近) 又アルカリ性側で膨潤しやすい。

終りに本研究に際し御指導を賜つた右田正男先生、実験に御助力下さつたお茶の水女子大学生高橋由子氏に深謝の意を表す。

文 献

1. 右田, 岡田: 日水誌 **18** 117, 159 (1952).
2. H. L. A. TARR: *J. Fish. Res. Bd. Can.* **5** 411 (1942).
3. 例えば水島: 物理化学 **4** 1021 (1949) 共立出版
4. 野口等: 日水誌 **16** (12) 25 (1951).
5. J. LOAB: *Proteins and theory of colloidal behavior*: (1924) Mc Grow Hill
6. G. A. REAY: *Rep. of the Food invest. Bd.* **1935** 65
7. J. T. EDSALL: *Adv. in protein chem.* **3** 426 (1947).
8. HITCHCOCK: *J. gen. physiol.* **4** 733 (1922).
9. 松本等: 日本水産学会大会講演 (函館) 1952 年 9 月
10. 右田: 日水誌 **18** 558 (1953).

鰯の吸水について—I.

乾燥方法及び貯藏の影響

高橋 豊雄・竹 井 誠

(東海区水産研究所)

Absorption of Water by Dried Squid Meat—I.

Effect of Drying Process and Storage Conditions

Toyo-o TAKAHASHI and Makoto TAKEI

The effect of drying process of squide meat and storage conditions of the dried meat on the amount of water absorbed by the dried meat immersed were studied.

The results obtained can be summarized as follows:

(1) The amounts of water absorbed by the dried meats are independent of their own water contents (cf. Tab. 1).

(2) The meat dried slowly absorbs water less than that dried faster (cf. Tab. 2). The meat dried below $10\sim 15^{\circ}\text{C}$. absorbs water more than the one processed at $22\sim 29^{\circ}\text{C}$. (cf. Tab. 3).

(3) The amount of water absorbed decreases in th dried meat stored for 20 days at temperatures above $3\sim 6^{\circ}\text{C}$. However, the absorbed water remains constant in amount when stored at -15°C . (cf. Tab. 4 & 5).

一般に市販の水産乾製品は水漬しても比較的吸水し難く、余り柔軟なものとはならない。この水戻し方法等については大島¹⁾、川上²⁾、永田³⁾等の研究があるが、著者等は水戻しされ易い性質を初めから持つて居る乾製品が出来たら便利であろうと考え、このような乾製品の製造を目的として研究を始めた。

水戻しの難易は肉質の変性の程度に関係すると考えられ、従つて乾製品を作る際の乾燥方法(即ち乾燥温度、期間等)、乾燥程度及び乾製品の貯藏方法等が水戻しに影響すると思われる。

今後行う研究の基礎試験として先ずこの点を確かめる為次の実験を行つた。

実 験 の 部

1. 乾燥度との関係

スルメイカ(約6カ月冷凍せるものを流水にて解凍、水分76.1%)の第二層迄の皮を剥いだ胴肉約60gを日蔭の通風の良い場所($21\sim 27.5^{\circ}\text{C}$)にて乾燥し、乾上り水分を測り、直ちに防腐剤(トルオール、クロロホルム)を添加した40倍量の水に浸漬し、 $3\sim 9^{\circ}\text{C}$ に2~4日間水戻した後水分を測つた。得た結果は第1表(A)の如くである。

表にみる如く、乾上り水分が17%から50%迄相当大きな差があつてもその水戻り水分には殆ど差が認められない。

Table 1. The relation between water absorption of the dried meat immersed and degree of drying.

(A)

Sample No.	Water content of dried meat	Water content * after immersion	Drying periode (Shade-drying)
1	50.5 %	81.7 %	2 Days
2	46.0	81.8	3
3	41.0	79.5	3
4	35.0	79.5	3
5	29.0	79.1	4
6	24.5	78.9	6
7	22.0	80.4	6
8	17.0	78.5	7

* Immersed for 4 days at 3~9°C.

(B)

Experiment	Sample No.	Water content of dried meat	Water content after immersion	Condition of drying		
				Time	Temp.	Desiccant
A	9	15.5 %	81.9 %	3 Days	8°C	P ₂ O ₅
	10	15.5	82.6	"	"	"
	11	26.1	82.5	"	"	CaCl ₂
	12	36.1	83.2	"	"	"
B	13	7.2	75.0	4	22~23	P ₂ O ₅
	14	7.2	74.7	"	"	"
	15	24.7	75.0	"	"	Shade-drying
	16	24.7	74.6	"	"	"
	17	26.6	74.0	"	"	"

尙予め水戻し方法について吟味を行い、次の結果を得た。即ち水戻しに用いる液量が多い程水戻しが良好であり、水戻しの為の浸漬日数は2日間で殆ど充分である。又浸漬中や、多量に溶出する成分を出来るだけ少くする為には低温に放置するのが良いようである。(脚註参照)。尙著者等は上記のように水戻しが可成平衡に達した際の水分量を「水戻り水分量」と称し、水戻りの指標とした。

前記の結果は乾上りに要した日数が種々であり、又乾燥日数がこの様に異なるからその際に於ける乾燥温度の異つた事も考えられる。そこで乾燥日数及び乾燥温度を一定にして、乾上り水分量のみを異にするような試料を作り、その水戻り状況を確めてみた。

用いたスルメイカは東京魚市場より購入した鮮度の良いもので、皮を剥いだ胴肉(水分 76.5%) 10g ずつを P₂O₅、或いは CaCl₂ を入れたデシケーターに入れて乾燥した。これ等は総て乾燥日数は3日、乾燥温度は 3°C である。水戻し方法は前実験と同じである。尙これと同様の実験を乾燥日数4日、乾燥温度 22~

浸漬時間と水戻り水分量との関係

浸漬時間 (h.)	6	24	48	96
水戻り水分量 (%)	76.4	82.8	86.5	—
	—	—	73.9	74.9

浸漬温度と溶出した肉質量との関係
(乾物比 %)

浸漬日数 (日)	2	4
浸漬温度 (°C)		
10	30.8	32.2
25	32.3	35.0

29°Cのものについて行つた。この際一群の試料は P_2O_5 を用いて乾燥し、他の一群の試料は通風乾燥した。得た結果は第1表(B)に示した。

第1表(A)と(B)の結果から乾燥度と水戻りとの間には関係がないように思われる。

2. 乾燥日数との関係

次に乾燥温度及び乾上り水分を一定にし、乾燥日数を異にした場合、その鰯の水戻しがどのようになるかを検した。

新鮮なスルメイカの胴肉の皮を剝いで、その 10 g ずつを P_2O_5 或いは $CaCl_2$ の入ったデシゲーターに吊し、10~15°C に放置して乾燥した。水戻し方法は前と同じである。

Table 2. The effect of drying period on water absorption of the dried meat immersed.

Sample No.	Drying period	Water content of dried meat	Water content after immersion	Conditions for drying
18	3 Days	20.5 %	84.8 %	Dried over P_2O_5 at 10~15°C
19	3	23.0	84.0	"
20	9	21.5	74.1	Dried over $CaCl_2$ at 10~15°C
21	9	22.2	73.5	"

第2表の如く、乾上り日数3日のものは9日のものに比して遙かに水戻り水分量が多い。

従つて乾上りに要する日数の長短は水戻りに影響を与えるものと思われる。

3. 乾燥温度との関係

乾燥温度以外の材料及び実験方法は実験2に同じである。

Table 3. The effect of drying temperature on water absorption of the dried meat immersed.

Sample No.	Drying temp.	Water content of dried meat	Water content after immersion	Conditions for drying
22	3~5°C	27.5 %	79.2 %	Drying over P_2O_5 for 4 days
23	"	23.5	79.9	"
24	8	21.1	81.0	Drying over $CaCl_2$ for 4 days
25	10~15	21.8	83.2	Drying over P_2O_5 for 4 days
15	22~29	24.7	75.0	Shade-drying for 4 days
16	"	24.7	74.6	"
17	"	26.6	74.0	"

乾燥中の肉質の変性が乾燥温度に影響される事は当然考えられる事であるが、第3表にみる如く本実験の結果に於いても、乾上り水分、乾燥日数を同じにした場合、乾燥温度が 10~15°C 以下のものは 22~29°C のものに比して水戻り水分が大きいようである。

4. 貯蔵温度の水戻しに対する影響

実際の場合乾製品が直ちに水戻しされる事は考えられないので、貯蔵によつて水戻り状況がどの様に変化するかを特に貯蔵温度との関係について実験した。

実験1に於て乾燥調製した鰯を 20 日間 3~6°C と 30°C に貯蔵し、その後水戻しを行い、水分量を検した。その結果を第1表の結果(直ちに水戻ししたもの)と比較したのが第4表である。

尙本実験に於て、鰯を貯蔵する時には貯蔵中の水分の変化を防ぐ為ガラス瓶に密封して貯蔵した。

Table 4. The relation between water absorption of the dried meat, immersed and storage conditions.

Sample No.	Water content of dried meat	Water content after immersion		
		Immediately after drying	After 20-day-storage at 3~6°C	After 20-day-storage at 30°C
1	50.5 %	81.7 %	77.5 %	—
2	46.0	81.8	77.5	76.7 %
3	41.0	79.5	77.1	75.9
4	35.0	79.5	74.6	74.9
5	29.0	79.1	77.9	72.2
6	24.5	78.9	74.7	72.1
7	22.0	80.4	74.4	74.1
8	17.0	78.5	77.0	72.3

表にみる如く、30°C は勿論 3~6°C の低温でも、本実験の如き比較的短期間の貯蔵に於て水戻りは悪くなつた。

尚一層低温に貯蔵する事によりどの様な効果が現われるかを検する為、3~5°C にて P_2O_5 を用いて乾燥したものを -15°C にて 14 日間貯蔵し、貯蔵後に於ける水戻り水分を検した。得た結果は第 5 表に示した。

Table 5. The effect of cold storage (-15°C) on water absorption of the dried meat immersed.

Sample No.	Water content of dried meat	Water content after immersion	
		Immediately after drying	After 20-day-storage at -15°C
26	10.8 %	81.6 %	79.9 %
27	15.6	81.1	80.8
28	20.0	80.6	82.4

直に水戻した場合の水戻り水分量と貯蔵後のそれとについて F 検定を行つと $F_0=0.004$ ($F(0.05)_2=18.51$) となり、-15°C 2 週間程度の貯蔵によつては水戻り水分は低下しないようである。

摘 要

1. 鰯を水戻ししてその平衡に達した時の水分含有量は鰯の乾燥度に関関係のようである。
2. 乾燥に要した日数の少い鰯は乾燥日数の多いものよりもその水戻り水分量が大い。
3. 乾燥温度が 10~15°C 以下の鰯は 22~29°C のものよりもその水戻り水分量が大い。
4. 鰯を 3~6°C 以上に 20 日間密封貯蔵すると水戻り水分量は低下するが、-15°C には変化しないようである。

終りに本研究に際し御助言を賜つた右田正男先生に深謝の意を表す。

文 献

1. 大島幸吉等：水産学雑誌，29，58—71 (1926)。
2. 川上太左英：“魚体乾燥に就いての物理学的研究”，(1951)，pp. 165—170。
3. 永田米作，井波清友：“身欠鰯味付罐詰製造試験報告（第 2 報）”，北海道水産試験場，(1933)，pp. 20—21。

水産動物油の酸化、重合に関する研究—I. 酸化、重合による食用油の製造に関する研究

東 秀雄・村山繁雄・田部井菊子

(東海区水産研究所)

Studies on the Polymerization and Oxidation of Marine Animal Oils—I.

Preparation of Edible Oil from Marine Animal Oils

Hideo HIGASHI, Shigeo MURAYAMA and Kikuko TABEI

In the previous papers* we reported that fish oils, when slightly polymerized, become highly nutritious more than the original ones. In case of oils from the fin whale, *Balaenoptera physalus*, and the arrow toothed halibut, *Atheresthes evermanni*, the nutritive value of the slightly polymerized oils were found higher than that of soybean oil.

The present paper deals with a research we have made on the properties of polymerized or oxidized oils processed by various methods in order to prepare marine animal oil into edible oils. The results are summarized as follows:

1. Properties of the polymerized oils differ according to the conditions of polymerization (see Tables 1 and 2).
2. Viscosity of the polymerized oil prepared by using acid clay as catalyst is comparatively low, but when $AlCl_3$ is used as catalyst, the oil is highly viscous (see Table 3).
3. Mean molecular weight of mixed fatty acids of polymerized oil prepared by using acid clay as catalyst is lower than that of the fatty acids of the oil catalyzed by $AlCl_3$.
4. A polymerized oil good for edible purpose should not be too viscous. In other words, it is desirable to keep viscosity of the oil under 300 (Redwood 38°C). According to our observation, viscosity index of the polymerized oils rises higher than that of the original oil when the polymerization proceeds to a certain extent (see Tables 4 and 5).
5. When the oil is polymerized to some extent, the yield of polybromide from mixed fatty acids decreases distinctly. In order to compare the iodine value and mean molecular weight of the unsaturated acids with these of mixed fatty acids of the original oil, ether or benzene insoluble bromides which were gained from mixed fatty acids of the polymerized oil were debrominated. The comparison revealed that the iodine value of the unsaturated acid thus obtained is lower than that of mixed fatty acids. While, the mean molecular weight of the former is greater than that of the latter (see Table 15).

On the basis of our experimental results we assumed that the polymerized oils fit for edible purpose are those which are low in viscosity and small in molecular weight. For this

reason polymerization must be carried out by using a suitable catalyst such as acid clay when marine animal oils are processed into edible oil.

1. 緒 言

水産動物油は我が国で生産される油脂源として重要なものであるが、従来は劣等な油と一般に考えられ、鯨油、ビタミン油を除いては安価な工業用原料油として扱われている。水産動物油が一般に劣等な油と考えられているのは、その本質が利用価値が低いからではなく、その不快な臭味の為である。水産動物油は我が国の重要な油脂資源でもあり、且つ重要な水産製造物であるが種類も雑多であつて、種類が異なれば油の性質も異なるから、夫々の特性を利用し、適当な用途に向ける事が必要である。

水産動物油は高度不飽和酸を含み一般に不快な臭味を有しているが、水産動物油の中で高度不飽和酸が多く沃素価が高いものは表層洄游魚類の油或は肝油類で、鯨油及び多くの底魚類の油は、高度不飽和酸含量が少く、一般の植物性食用油即ち棉実油、大豆油等よりむしろ沃素価が低い。高度不飽和酸と多く含む沃素価の高い油を従来の様に工業用に使う事は差支えないが、沃素価が低い水産動物油も同様に安価な工業用原油としてしまうことには問題がある。かゝる水産動物油はむしろ適当に加工し食用油として使用する方が合理的であらう。

水産動物油は高度不飽和酸等の好ましくない成分を含む為、これを食用油脂とするには従来は、これから硬化油(固体脂肪)を製しこれをマルガリンとしている。併し我が国民の食生活の現状よりすれば液状の食用油の必要な固体脂肪のそれよりもむしろ多い。水産動物油から液状の食用油の生産が行われれば、食糧自給に寄与する処が大きい。

水産動物油を加熱重合し液状の食用油とする事は以前より行われていた。魚油を加熱重合して食用としている例は独り我が国のみでなく、ドイツ¹⁾、ノールウェー²⁾に於ても行われている。併し魚油を酸化、重合せしめて良質の食用油脂を製造する方法の研究は非常に少い。油脂の酸化、重合の研究は従来多くは潤滑油、塗料用油その他の工業用資材を目的とした高度の酸化、重合に関するものである。

水産動物油を酸化或は重合すれば一般には非常に嫌悪すべき臭味の油となる如く思われているが、適当な条件下に酸化、重合等の操作を加えれば、その嫌悪すべき悪臭味は大部分除去し得られる。これらの酸化、重合の条件を吟味すれば栄養価高く、食味も一般植物油に劣らぬ液状食用油の製造も可能と思われるのでこれについて研究を行うことにした。

酸化、重合油の栄養価については既に本研究所の脂質の栄養価に関する一聯の研究により³⁾、水産動物油を適当な条件下に酸化或は重合した場合の栄養価は著しく高くなり一般に食用とせられている大豆油に匹敵する製品が得られ、殊にアブラガレイ油、鯨油等を原料とした場合は、それらの栄養価は寧ろ大豆油に優る食用油脂が得られることが明かとなつている。

2. 実 験 の 部

(1) 重合条件を異にした軽度重合油の性状

重合の著しく進んだ重合油は粘度高く分子量も過大で、食味の点からも栄養的にも食用油として不適当である。酸化、重合により水産動物油より食用油を製造する場合は、方法の如何を問わず、製品としては軽度の重合或は酸化によつて得られたものでなければならぬ。故に、著者等は先ず重合条件の異なる軽度重合油を製し、その性状を調べることにした。

* 鯨油の軽度重合油は原料鯨油に比し栄養価が高いことは既に日本水産学会誌 16 巻 7, 8 号 1950 年及び 17 巻 6 号 1951 年に報告してある。

第1表 鯉油の性状
Table 1. Properties of sardine oil

粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	凝固点 Solidify- ing point (°C)	比重 Specific gravity (d_4^{15})	屈折率 Refractive index (N_D^{20})	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	ロビボンド比色計による 液層 1cm の色調 Colour of 1cm liquid layer by Lovibond ti- nometer		魚油臭 Fish odour	沈澱 (17°C における) Precipitate (at 17°C)
38°C	99°C							(黄) yellow	(赤) red		
166	61	170.5	+3.7	0.9303	1.4638	1.18	167.7	6.4	2.3	+++	+++

第2表 軽度重合油の性状
Table. 2 Properties of the slightly polymerized oil

No.	触媒の種類 Kind of catalysts	触媒 Catalysts (%)	反応温度 Temperature of reaction (°C)	反応時間 Time of reaction (min)	真空度 Degree of vacuum (mm)	粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	凝固点 Solidify- ing point (°C)	比電 Specific gravity (d_4^{15})	屈折率 Refractive index (N_D^{20})	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	ロビボンD比色計による 液層 1cm の色調 Colour of 1cm liquid layer by Lovibond ti- nometer		魚油臭 Fish odour	沈澱 (17°C における) Precipitate (at 17°C)
						38°C	99°C							(黄) yellow	(赤) red		
1	触媒なし	—	200	60	10	180	19	167.5	+3.9	0.9314	1.4640	1.92	153.4	6.4	2.8	+	+++
2	硫酸 Sulphuric acid	0.01	100	60	45	183	79	168.0	+2.6	0.9293	1.4640	3.03	166.4	6.4	1.8	+	++
3	磷酸 Phosphoric acid	0.008	100	60	45	170	63	170.3	+3.7	0.9308	1.4638	3.42	157.0	6.4	1.8	++	+
4	生石灰 Calcium oxide	1.0	170	30	45	173	96	165.3	+4.5	0.9308	1.4637	1.19	154.4			+	+
5	酸性白土 Acid clay	5.0	170	30	30	178	98	164.6	+3.9	0.9320	1.4639	2.33	166.5	6.4	1.1	+	+++
6	生石灰と酸性白土 Calcium oxide and Acid clay	{ 1.0 2.0	170	30	30	181	88	166.6	+2.0	0.9303	1.4632	1.97	147.3	6.4	1.8	+	+++
7	炭酸石灰と酸性白土 Calcium carbonate and Acid clay	{ 1.0 2.0	170	30	30	171	56	166.8	+2.1	0.9293	1.4635	1.85	154.6	6.4	1.3	+	+++
8	無水塩化アルミと沃化メチル Anhydric aluminium chlo- ride and Methyl iodide	{ 0.5 0.1	170	30	30	176	61	169.3	+3.9	0.9299	1.4640	2.86	155.6	6.4	2.6	++	+++
9	生ゴム乾溜物 of row rubber	0.4	170	30	30	205	71	165.8	+1.0	0.9284	1.4640	3.42	154.9	6.4	1.3	+	++
10	無水マレイン酸 Anhydric maleic acid	0.5	170	30	30	178	63	168.8	+1.8	0.9313	1.4640	3.57	161.7	6.4	2.0	-	++
11	クエン酸 Citric acid	0.5	170	30	30	169	64	170.7	+1.4	0.9293	1.4640	3.61	152.1	6.4	1.3	+	++
12	ナフタレン Naphthalene	0.5	170	30	30	193	56	160.8	+1.2	0.9306	1.4640	1.86	164.9	6.4	1.1	-	++
13	ベンジジン Benzidine	0.5	170	30	30	164	53	165.5	+4.7	0.9314	1.4640	2.78	167.3			+	+

試料油としては市販の鰯油をアルカリ精製後酸性白土処理し精製鰯油を製しこれを使用した。その性状を第1表に示す。

軽度重合油の製造法は精製鰯油 300 g を内容 500 cc の三口フラスコに入れ、炭酸ガスを導入しつつ所定温度及び所定減圧下で 30 分乃至 1 時間加熱する方法によつた。重合の触媒として生石灰、酸性白土、炭酸石灰、無水塩化アルミニウム、沃化メチル、生ゴムの乾溜物、無水マレイン酸、クエン酸、ナフタレン、ベンゼン、硫酸、燐酸を用いたが、別に触媒を加えずに反応温度 200°C で単に加熱のみで重合させたものも製した。各種重合油の重合条件並に性状を第2表に示す。

第2表に於ける魚油臭の欄は、精製鰯油の呈せる魚油臭の強さを +++ とし、魚油臭の減少にともない、++, +, 殆ど魚油臭を感じないものを - として示した。

沈澱 (17°C) の欄は精製鰯油において析出せる量を +++ とし、減少にともない ++, + をもつて示した。第2表に示す如く沃素価は生石灰及び酸性白土を触媒とせる場合 (試験番号 6) が最も低く 38°C に於ける粘度は生ゴムの乾溜物を加えたもの (試験番号 9) が最も高かつたがこの程度の重合時間ではいずれも粘度増加は著しくない。又粘度指数も試料油と大差ない。

重合油の色調は酸性白土 (試料番号 5)、生石灰と酸性白土 (試料番号 6)、炭酸石灰と酸性白土 (試料番号 7) を加えたもの等は精製鰯油より寧ろ淡かつた。

いずれの重合油も魚油臭は減少しているが、殊に無水マレイン酸 (試料番号 10) 及びナフタレン (試料番号 12) を加えたものは魚油臭を殆ど感じない。併しどの重合油も新に生じた異臭を持っている。又この程度の軽度重合に於ては、常温に於て析出する沈澱物の量は、原料の精製鰯油と等しいか或はむしろ幾分減少している。

重合によつて沈澱物の量の差違が生ずる事は高度重合物に於ては重合油に gel formation が起るという研究があるが³⁾、本表の沈澱物の量の差は斯かる gel formation ではなく、inter-esterification によるものと考えられる。

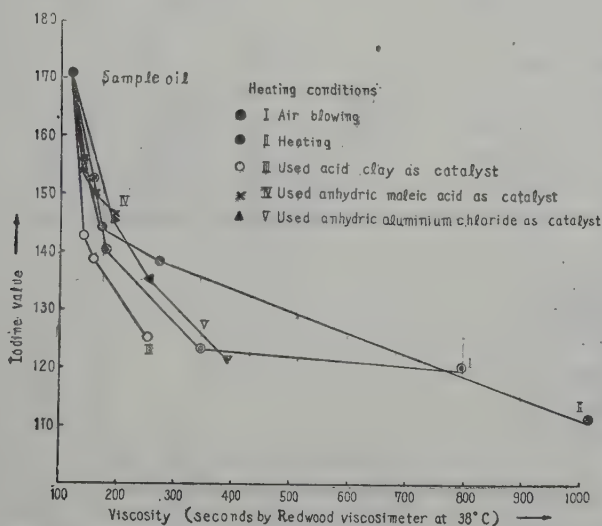


Fig. 1 Viscosity and iodine value of polymerized sardine oil. 各種鰯重合油の粘度と沃素価との関係

(2) 重合法の差異による粘度及び平均分子量の相違

実験(1)に於て重合法を異にした諸種の軽度重合油の性状を調べたがそれらの重合法のうち栄養及び食味が適当と思われる5種の重合法即ち空気吹込、加熱、酸性白土を触媒とせるもの、無水マレイン酸を触媒とせるもの及び無水塩化アルミニウムを触媒とせるものを用い、(1)の実験より更に重合の進んだ重合油を造り、その性状を検した。その結果を第3表に示す。

試料油としては粘度(レッドウッド粘度計による)116 (38°C), 42 (99°C), 沃素価 170.7 の精製鰯油を用いた。第3表の重合油の粘度と沃素価との関係を図示すれば第1図の如くである。

第3表 高度重合油の性状
Table 3. Properties of the highly polymerized oil.

試料番号 No.	加熱条件 Heating conditions	加熟時間 Hours of heating	加熟温度 Temperature of heating (°C)	粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	灰素価 Iodine value
				38°C	99°C		
1	空気吹込 Air blowing	1 3 5 7	120	154 176 342 790	49 51 67 90	162.1 152.8 143.8 122.4	152.5 140.5 123.5 120.6
2	毛細管を通して 空気吹込 Bubbling air through Capillary	1 3 5 7	170	139 166 269 1005	44 50 65 104	152.2 159.2 153.9 120.6	156.1 144.5 138.5 111.9
3	2%酸性白土 Acid clay	1 4 7	170	139 156 247	45 48 54	158.3 158.6 141.4	153.8 138.7 125.4
4	0.5%無水マレイン酸 Maleic anhydride	1 4 7	170	136 160 195	45 48 52	158.3 156.7 153.2	153.8 149.9 146.4
5	2%無水塩化アルミニウム Anhydric aluminum chloride	1 1.5 20	75	188 255 387	53 66	155.1 156.8 146.4	146.1 135.5 122.2

第1図に見る如く重合の初期に於ては何れの重合油も粘度の増加に著しい差はないけれども、更に重合を進めると重合条件が異れば粘度に著しい差が出て来る。酸性白土を触媒として製した重合油は、他の方法で造つた重合油に比し沃素価の低下に対して粘度の増加が最も少い。食用油としては、粘度の増加が少いことが望ましいから5種の重合油の内、酸性白土を触媒として造つた重合油が食用油として最も適していることとなる。

重合すれば油は必然的に粘度を増すが食用油としては粘度が著しく高い油は使用に際しても、又食味からも好ましくない。食用油として使用上或は食味上許容し得る粘度をこれら5種の重合油について試験せる結果レッドウッド粘度計で 38°C に於ける粘度は 300 秒位である。粘度 200 秒以上の油は何れも特有の魚油臭を殆ど感知出来なかつた。

次に酸性白土及び無水塩化アルミニウムを触媒として製した各種重合油の沃素価と平均分子量との関係を検した。その結果を第2図に示す。

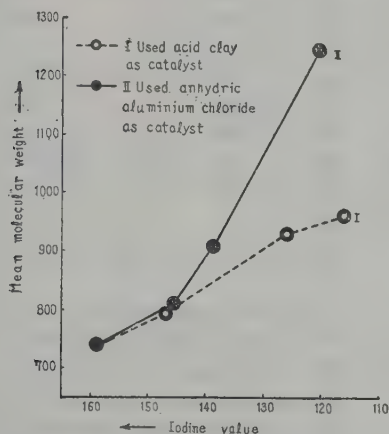


Fig. 2 Iodine value and mean molecular weight of polymerized sardine oil.
鯷重合油の沃素価と平均分子量との関係

石川氏等⁽⁴⁾は鯷重合油の粘度及び粘度指数の研究に於て、鯷油は加熱重合が進めば粘度指数は低下すると述べている。著者等は精製鯷油に酸性白土を2%或は5%加え、 170°C の温度で加熱し、加熱時間を変えて重合度を異にした鯷重合油を製しそれらの重合油の粘度と粘度指数との関係を検した。その結果を第4表に示す。

第4表の粘度と粘度指数との関係を図示すれば第3図の如くである。

第3図に見る如く酸性白土を触媒として重合せしめた場合、重合の或段階に於て重合油の粘度指数が精製鯷油の粘度指数に比して明かに上昇する現象が認められた。次に触媒を加えずして単に加熱して製した鯷重合油について粘度

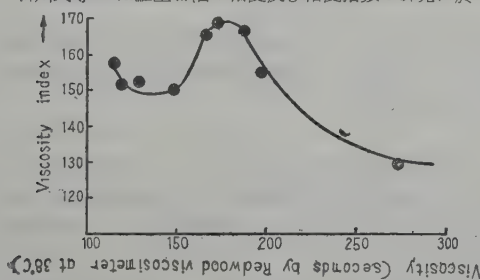


Fig. 3 Viscosity and viscosity index of polymerized sardine oil by acid clay as catalyst.

酸性白土触媒による鯷重合油の粘度と粘度指数との関係

第4表 酸性白土触媒による重合鰯油の性状

Table 4. Properties of the polymerized sardine oil prepared by acid clay as catalyst.

試料番号 No.	重 合 条 件 Conditions of polymerization			粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood vis- cosimeter)		粘度指数 Viscosity index	沃 素 価 Iodine value	酸 価 Acid value
	酸性白土の量 Amount of acid clay (%)	加熱温度 Temperatur- e of heat- ing (°C)	加熱時間 Hours of heating					
				38°C	99°C			
1	2	170	1	119	42	155.1	169.9	1.55
2	2	170	4	127	42.5	151.6	168.7	2.17
3	2	170	5	148	45.0	150.1	165.7	2.23
4	2	170	2	164	53.5	166.2	155.6	
5	5	170	1.5	169	58	163.7		
6	5	170	6	183	62	168.8		
7	2	170	3	184	63	167.3		6.95
8	5	170	20	195	58	155.4		
9	2	170	10	242	53.4	139.6	138.2	5.00
10	2	170	20	358	64.5	137.9	132.7	5.79
11	2	200	5	613	88	130.4		
12	2	170	15	721	100	133.6	124.8	
13	2	170	10	906	120	132.6	112.4	4.29
14	2	170	43	4740	320		108.3	12.7

第5表 鰯油及び重合鰯油の性状

Table 5. Properties of sardine oil and the polymerized sardine oil.

試 料 Sample		粘度 (レッドウッド 粘度計による秒数) Viscosity (seconds by Redwood viscosimeter)		粘度指数 Viscosity index
		38°C	99°C	
鰯 油 Sardine oil		152.8	49.8	164.3
重合鰯油 Polymerized sardine oil	1	155.0	50.7	165.2
	2	170.0	51.7	161.1

指致を調べて見た。その結果を第5表に示す。

この場合の加熱温度は 170°C である。

第5表に示す如く単に鰯油の加熱により製した重合油の場合も重合の初期に於ては粘度指数が精製鰯油より僅かではあるが上昇することが認められた。従来の重合油の研究によれば重合が進むに従い、粘度指数は漸次低下するとされていたのは本研究の如き軽度の重合油についての観察を欠いたためであろう。

重合の或段階に於て粘度指数が上昇する事は、重合機構の上から考えて興味あることである。軽度重合油の栄養価が元の油に比して高いことがわかつているが、この栄養価が高い範囲の油は偶然ながら粘度指数の高い範囲であることは重合油の食用化の上に有利な点である。

(4) 重合による脂肪酸の変化

魚油を重合した場合、重合法によつて重合油の性状が異なる事は上の実験に於て示したが、重合油を構成する脂肪酸も従つて相違があると考えられるので、これらの脂肪酸と原油の脂肪酸との性状の差を吟味することにした。重合油の脂肪酸の変化が明かにされれば、食用油として適当な脂肪酸の変化をおこさせる事も可能であり、又好ましくならざる変化をさける事も出来る訳である。

a) 鰯油及び重合鰯油の混合脂肪酸メチルエステルの性状

重合油の脂肪酸と元の油の脂肪酸との性状の差を知るために精製鰯油* (I.V. 158.0) に触媒として酸性

* 精製鰯油 鰯油をアルカリ精製し脱水後酸性白土で脱色したもの。

I.V. 沃素価

白土を加えて重合油 (I. V. 128.0) を製し、その重合油及び精製鯷油より夫と混合脂肪酸を採取しメチルエステルを造つた。それらの性状を第6表に示す。

これを減圧 (3mm) 分溜し、各溜分の性状を比較した。その結果を第7表に示す。

第6表 鯷油及び重合鯷油の混合脂肪酸メチルエステルの性状
Table 6. Properties of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

試料 Sample	沃素価 Iodine value	鹼化価 Saponification value	屈折率 Refractive index (N _D ²⁰)
鯷油 Sardine oil	150.2	208.0	1.4456
重合鯷油 Polymerized sardine oil	104.2	197.0	1.4500

第7表 鯷油及び重合鯷油の混合脂肪酸メチルエステルの分別蒸溜
Table 7. Fractional distillation of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

各溜分及び 残渣 Fraction and residue	沸 点 Boiling point (°C)	鯷油の混合脂肪酸メチルエステル Methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil				重合鯷油の混合脂肪酸メチルエステル Methyl esters of mixed fatty acids of polymerized sardine oil			
		収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	鹼化価 Saponi- fication value	屈折率 Refractive index (N _D ²⁰)	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	鹼化価 Saponi- fication value	屈折率 Refractive index (N _D ²⁰)
1	45—130	4.3	61.4	256.2	1.4320	3.1	55.5	250.5	1.4316
2	130—140	8.6	64.6		1.4341	4.6	64.0		1.4320
3	140—150	14.4	80.2		1.4345	4.9	69.0		1.4336
4	150—160	9.6	104.8	247.6	1.4373	19.4	78.4	246.8	1.4377
5	160—170	9.9	138.0		1.4439	11.9	121.5		1.4424
6	170—180	13.1	158.9		1.4483	11.8	143.7		1.4455
7	180—190	10.7	178.4	226.7	1.4547	9.2	178.3	210.2	1.4520
8	190—200	16.3	192.3		1.4572	15.4	186.1		1.4560
9	200	3.9	203.9	209.8	1.4591	1.3	173.4	193.0	1.4590
残 渣 Residue		9.6	106.2	171.9		18.4	103.5	175.0	

重合油の混合脂肪酸のメチルエステルの各分溜はそれに相当せる鯷油の混合脂肪酸メチルエステルの溜分に比し、何れも沃素価、鹼化価は低く、蒸溜残渣の重量は重合混合脂肪酸メチルエステルの方が多い。

b) 重合条件を異にした重合油の混合脂肪酸メチルエステルの性状

重合が同程度 (沃素価を基準として) の場合に於ても酸性白土を触媒として造つた重合油は無水塩化アルミニウムを触媒として造つた重合油よりも栄養価が優つているが^{*}、この重合法の差によつて重合油の栄養価が異なることは夫々の重合脂肪酸の性状が著しく違ふことを想像せしめる。この差異を知るためにこれ等二種の触媒を用いて重合油を製し、これらの重合油及び精製鯷油を原料として、夫々混合脂肪酸を採取しメチルエステルを造つた。各メチルエステル 100g を略同様の条件で減圧 (5mm) 分溜を行い、夫々4つの溜分及び蒸溜残渣を得、これらに就き性状を調べた。その結果を第8表に示す。

第8表に於て精製鯷油 (I. V. 153.2) の混合脂肪酸メチルエステルを A エステル、精製鯷油に触媒と

* このことは既に日本水産学会誌 17, 6, 173. (1952) に報告してある。

して酸性白土 2% を加え CO_2 気中で 180°C で加熱して得た重合油 (I. V. 121.0) の混合脂肪酸メチルエステルを B エステル、触媒として無水塩化アルミニウム 2% を加え CO_2 気中で 70°C で 1.5 時間加熱後酸性白土を加え 200°C で 2 時間脱塩素を行った重合油 (I. V. 122.4) の混合脂肪酸メチルエステルを C エステルと名付く。

メチルエステルの蒸溜物の溜出が殆ど終り尚加熱を続ければ温度の上昇に伴い、蒸溜フラスコ中の内容は分解を始め、白煙を発するに到る。この時加熱を止め、蒸溜フラスコ中に残留したものを蒸溜残渣とする。

B 及び C エステルの蒸溜残渣は A エステルのそれに比し著しく多い。A エステルは特に重合操作を加えたものではないが、7.5% の蒸溜残渣を生じた。この残渣は減圧分溜中加熱により生じたものか、或は原料鯊油貯蔵中に重合して生じたものかは、この実験の範囲では判定出来ない。

B, C エステルの蒸溜残渣中にも A エステルの蒸溜残渣に相当するものが混在することは考え得るが、B, C エステルの蒸溜残渣の量は A エステルの蒸溜残渣の量に比して多い。

溜分の元素価は A エステルに比し、B, C エステルの方が低いのは第 7 表の場合と同様である。各溜分及び蒸溜残渣について、ベンゾールを溶媒とした氷点降下法で平均分子量を測定した。B, C エステルの各溜分の平均分子量は、それに相当せる A エステルの平均分子量と略等しく、蒸溜残渣の平均分子量は B, C エステルでは夫々 A エステルの約 2 倍を示している。

蒸溜残渣の量は B エステルの方が C エステルに比して多いが平均分子量は逆に C エステルの方が多い。B エステルが C エステルに比して栄養価が高いのは主にこゝに得られた蒸溜残渣の構造の差或は分子量の差が影響を与えているにちがいない。構造が如何に違うかは次報の高度不飽和酸の研究においてふれることにする。

C) 重合度を異にした重合油の混合脂肪酸メチルエステルの性状

重合度を異にした重合油の混合脂肪酸メチルエステルの性状を知るために次の実験を行った。

即ち酸性白土を触媒として重合程度の異つた二種の油の混合脂肪酸メチルエステルと鯊油の混合脂肪酸メチルエステルを造り、各エステル 50 g を略同様の条件で減圧 (1 mm) 蒸溜を行いその性状を調べた。試料に用いた精製鯊油 (I. V. 142.7) の混合脂肪酸メチルエステルを A' エステル、精製鯊油に触媒として酸性白土 2% を加え CO_2 気中で 180°C で加熱した重合油 (I. V. 110.5) の混合脂肪酸メチルエステルを B' エステル、更に加熱を続けて重合を進めた重合油 (I. V. 78.3) の混合脂肪酸メチルエステルを B'' エステルと名付ける。蒸溜残渣の有機溶剤に対する溶解度は各溜分の溶解度に比し著しく低い。蒸溜残渣の性状を検する為 90% アセトンを加え加熱し可溶部と不溶部とに分けた。但し B' エステルの蒸溜残渣は 90% アセトンに全部溶解したので 70% アセトンより可溶部と不溶部とに分けた。その性状を第 9 表に示す。

第 9 表による蒸溜残渣の平均分子量は RAST 氏法により測定したもので、B' エステルのアセトン不溶部の平均分子量は A' エステルのその約 2 倍を示し、B'' エステルアセトン不溶部の平均分子量は約 3 倍を示している。即ち重合の進むに従つて蒸溜残渣の収量は増加し、この部のアセトン不溶部の平均分子量は増加する。

重合油の重合生成物の性状を知るためには今後更にこれらアセトン不溶、可溶の部について詳細に研究する必要がある。

d) 混合脂肪酸を重合した場合のメチルエステルの性状について

グリセリドを或る重合法で重合させた場合の脂肪酸の変化とグリセリドの混合脂肪酸を同様な条件下同程度まで重合させた場合では、必ずしも生成せる脂肪酸の性状は同様であるとは限らない。その差異を明らかに為るに次の実験を行った。

精製鯊油の混合脂肪酸 (I. V. 172) を採取しそれに酸性白土 2% を加え、 180°C で加熱重合させて I. V. 116.9 の重合物を造つた。これをメチルエステルとなしその 10 g を減圧 (5 mm) 蒸溜を行い溜出物と蒸溜

第 8 表 鰵油及び重合鰵油の混合脂肪酸メチルエステルの分別蒸溜

Table 8. Fractional distillation of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

	沸 点 Boiling point (°C)	A エステル A ester			B エステル B ester			C エステル C ester		
		収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight
溜分Fraction	below 160	15.7	72.4	266	12.1	53.5	262	12.4	61.1	263
2	160—180	29.7	114.2	287	29.5	83.5	274	30.9	92.3	274
3	180—200	25.8	172.5	308	21.9	135.3	301	27.2	153.2	306
4	over 200	21.3	197.2	321	13.6	159.9	322	12.2	167.0	328
蒸溜残渣Residue		7.5	168.7	482	22.9	137.0	732	17.5	135.9	806
		213°C で分解をおこす Dissolved at 213°C			209°C で分解をおこす Dissolved at 209°C			206°C で分解をおこす Dissolved at 206°C		

第 9 表 鰵油及び重合鰵油の混合脂肪酸メチルエステルの蒸溜

Table 9. Distillation of methyl esters of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oils.

	A' エステル A' ester				B' エステル B' ester				B' エステル B' ester			
	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	鹼化価 Saponification value	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	鹼化価 Saponification value	収 量 Yield (%)	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mean molecular weight	鹼化価 Saponification value
溜 分 Distillate	99.4	142.0		183.3	83.2	101		187.6	66.3	62.9		
残 渣 Residue	0.6				16.8				33.7	96.7	1460	
アセトン可溶物 Aceton soluble matter	80	134.2	610	152.2	50	135.0	1060	173.4	40		1130	
アセトン不溶物 Aceton insoluble matter	20	108.5	550	148.7	50	117.0	1030	198.8	60		1830	

第 10 表 重合混合脂肪酸のメチルエステルの蒸溜

Table 10. Distillation of methyl ester of polymerized mixed fatty acids.

	収 量 Yield (%)	沃 素 価 Iodine value	平 均 分 子 量 Mean molecular weight	鹼 化 価 Saponification value
溜 分 Distillate	97.5	109		194.3
蒸溜残渣 Residue	2.5			
アセトン可溶部 Aceton soluble matter	30	133.5	490	173.1
アセトン不溶部 Aceton insoluble matter	70	—	—	

第 11 表 鰯油及び重合鰯油の混合脂肪酸の性状
Table 11. Properties of mixed fatty acids of sardine oil and the polymerized sardine oil.

	固 体 酸 Solid acids (%)	液 体 酸 Liquid acids (%)	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
鰯 油 Sardine oil	51.5	48.5	53.7
重 合 鰯 油 Polymerized sardine oil	62.7	37.3	0.95

第 12 表 魚 油 の 性 状
Table 12. Properties of fish oils

	沃 素 価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
アブラガレイ油 Oil of Orrow-toothed halibut	83	6.5
鰯 油 Sardine oil	165.1	57.1
アブラザメ肝油 Liver oil of Dog fish	121	31.0

第 13 表 重合魚油のエーテル不溶性臭化物
Table 13. Ether insoluble bromides of polymerized fish oils

加熱時間 Hours of heating	ア ブ ラ ガ レ イ 油 Oil of Orrow-toothed halibut				鰯 油 Sardine oil				ア ブ ラ ザ メ 肝 油 Liver oil of Dog fish			
	140°C		180°C		140°C		180°C		140°C		180°C	
	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
0.5	82.3	5.9	77.7	4.5	160.8	55.2	156.9	52.7	120.0	30.3	120.2	26.5
1	81.3	5.7	77.1		159.4	54.8	151.5		121.0	29.7	113.2	
2	79.2	5.6	58.4	3.3	157.0	51.1	131.6	31.4	114.8	28.1	107.7	18.6
4	78.0	5.2			149.7	47.8			115.8	25.4		

第 14 表 酸化重合アブラガレイ油のエーテル不溶性臭化物
Table 14. Ether insoluble bromides of oxidized oils of Orrow-toothed halibut.

加熱時間 Hours of heating	140°C		180°C		220°C	
	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	沃素価 Iodine value	エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)
0.5	77.0	4.2	70.0	2.1	55.2	1.2
1.5			46.5	1.2	41.2	1.0

第 15 表 鰯油及び重合鰯油のエーテル不溶性臭化物
Table 15. Ether insoluble bromides of sardine oil and the polymerized sardine oil

	鰯 油 Sardine oil	重合鰯油 Polymerized sardine oil
エーテル不溶性臭化物 Ether insoluble bromides from mixed fatty acids (%)	39	20
ベンゼール不溶性臭化物 Benzene insoluble bromides from mixed fatty acid (%)	16	11
ベンゼール不溶性臭化物を脱臭素した脂肪酸 Debrominated unsaturated fatty acids of Benzene insoluble bromides		
沃 素 価 Iodine value	332	257
平均分子量 Mean molecular weight	579	770
中 和 価 Neutralization value	175.5	166.9

残渣に分け、蒸溜残渣に3倍量の90%アセトンを加え加熱し可溶部と不溶部とに分けた。それらの性状を第10表に示す。

第10表の重合混合脂肪酸エステルを第9表のB'エステルと比較すれば略同じ沃素価を示すに係わらず混合脂肪酸を重合したもののメチルエステルの蒸溜残渣の収量はB'エステルのそれに比し著しく低い。

混合脂肪酸を重合して得られたエステルの蒸溜残渣のアセトン不溶部はCamphorに難溶でRast氏法による平均分子量の測定は困難である。第8表、第9表に示すエステルの蒸溜残渣のアセトン不溶部は斯かることがない。又アセトン可溶部の平均分子量は第9表のB'エステルのアセトン可溶部の平均分子量に比して著しく低い。即ち鰵油の混合脂肪酸の重合物は同程度の沃素価まで重合させた鰵油の混合脂肪酸と著しく性状が異つた生成物を得られるがその理由については今後の研究に待つ。

e) 重合油の固体酸、液体酸及びエーテル不溶性臭化物について

メチルエステルの減圧分溜によつて各溜分の性状をしらべる方法は、蒸溜中の高温加熱による変化が考えられるので、重合油の混合脂肪酸の性状と重合前の試料油の混合脂肪酸の性状の差異をそれらの油の混合脂肪酸の固体酸、液体酸及びエーテル不溶性臭化物について調べることにした。

先ず重合が相当進んだ油について固体酸、液体酸及びエーテル不溶性臭化物を定量した。即ち精製鰵油とそれに酸性白土2%を加えCO₂気中で180°Cで加熱して重合油(I.V. 78.3)を造り、この二種の油の混合脂肪酸につき鉛塩アルコール法で固体酸と液体酸を定量し、又エーテル不溶性臭化物の収量を定量した。それらの結果を第11表に示す。

この程度まで重合の進んだ油ではエーテル不溶性臭化物を殆ど析出せず、重合によつて固体酸の量が増加している事が分るが、これよりも重合が軽度の重合油に於て固体酸、液体酸の量の割合の変化は極く僅かであらう。

従来魚油の重合に関する研究は単に加熱して高度に重合せしめた試料に関するものが多いが、魚油の食用化という観点からみると軽度重合油は、単に強熱した油よりも酸性白土を触媒とし、或は空気を吹込みつつ加熱して造つた油の方が臭味共に良好であるのでこれらの方法により重合油を製してその重合油の脂肪酸の性状を検した。

試料油としてはアブラガレイ油、鰵油、アブラザメ肝油をアルカリ精製後酸性白土処理したものをを用いた。これら試料油の沃素価と混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の収量は第12表の如くである。

これらの試料油に触媒として酸性白土1%を加え140°C及び180°Cの温度でCO₂を導入しつつ、重合油を製した。それらの重合油の沃素価と重合油より得た混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の収量を第13表に示す。

第13表に示す如くこの程度の重合度に於ては何れの魚油にしても混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の減少は極く僅かである。

次にアブラガレイ油に各種の温度で空気を吹込んで酸化、重合させて造つた酸化重合油の沃素価と混合脂肪酸よりのエーテル不溶性臭化物の収量を第14表に示す。

第14表に示す様に酸化重合油の混合脂肪酸のエーテル不溶性臭化物の収量は、重合の進行と共に明かに減少するが、エーテル不溶性臭化物を完全に消失せしめる事は相当強度に酸化、重合を進めなければならない。次に精製鰵油(I.V. 142.7)を用い酸性白土2%を加え150°Cで6.5時間重合させ、I.V. 85.9迄低下した油を造り、その混合脂肪酸臭化物の性状を調べた。即ちエーテル不溶性臭化物よりベンゾール不溶物を採取し、氷醋酸と亜鉛とを用い脱臭素を行つた。脱臭素により得た不飽和酸の沃素価、平均分子量(ベンゾールによる氷点降下法)及び中和価を測定した。それらの結果を第15表に示す。

第15表にみる如く、重合によりベンゾール不溶性臭化物の収量は減少するが、更にそれを亜鉛と氷醋酸で脱臭素して得た不飽和酸は原料精製油のベンゾール不溶性臭化物より得た不飽和酸の沃素価及び平均分子

量と較べると差がある。即ち原料精製油のベンゾール不溶性臭化物より得られた不飽和酸に比べ著しく平均分子量は多く、沃素価は低い。即ちある程度重合した高度不飽和酸も未変化の高度不飽和酸と同様にベンゾール不溶性臭化物を与える。従来は高度不飽和酸の減少、消失をもつて目安としたが、これらの収量はそれ程変わらなくても高度不飽和酸の性状はかなり変化していることはこの実験の結果から明かである。

軽度重合による高度不飽和酸の変化は単にエーテル或はベンゾール不溶性臭化物の収量を以て示すのでは不充分で、高度不飽和酸部の性質を吟味しなければならない。

(5) 魚油の加熱による不飽和物含量の変化

魚油を強熱すると、魚油中の不飽和物の含量が増すことは以前から知られているが、軽度の重合に於てどの程度変化するかを確めることにした。不飽和物の含量が著しく増すことは栄養価の点からも望ましくない。

試料としてウサギザメ (*Chimaera barboui*)、アブラザメ (*Squalus suckleyi*) の肝油及びヘラツノザメ (*Deania eglantina*) の肝油を用い、夫々三口フラスコに入れ CO_2 を通じつゝ静かに攪拌し、 250°C で加熱重合せしめ、又酸性白土 2% を添加し 140°C 及び 170°C で加熱重合せしめ、原料油及び各重合油より夫々不飽和物を定量し更に不飽和物中の炭化水素を定量した*。それらの結果を第 16 表に示す。

不飽和物中に炭化水素を殆ど含まぬウサギザメ及びアブラザメ肝油の場合は加熱重合により不飽和物を極く僅か増加し、炭化水素も亦極く僅か増加した。酸性白土を添加して加熱した場合は、加熱のみに場合よりも炭化水素の生成はやゝ多く認められた。沃素価 10~20 の低下の軽度重合油に於ても不飽和物の量及び炭化水素の量がふえる。酸性白土は重合触媒としてのみならず分解触媒として作用するため、単に加熱のみの場合に比し炭化水素の生成率が高いのであろう。併し食用を目的とした酸化重合油の場合の如き軽度のものに於ては不飽和物(特に炭化水素)の増加は極めて微量であつて殆ど問題としないのでよい。

(6) 魚油の重合による着色について

魚油を加熱し重合させれば、重合が進むに従ひ着色する。この着色の程度は重合の条件により異なるが、着色等はアブラガレイ油、アブラザメ肝油、鰵油の三種について、酸性白土を触媒として重合した油と高温に於て空気を吹込み酸化、重合した油の色調をロビボン色調計で測定した。その結果を第 17 表に示す。

第 17 表によるとアブラガレイ油については酸性白土を触媒とした場合、加熱温度 180°C 以下は赤の色調は殆ど変化しないが、黄の色調は重合温度が上るに従つて僅かに濃くなる。空気を吹込んで酸化、重合した場合は著しく色調が濃くなる。

アブラザメ肝油については、酸性白土を触媒とした場合重合温度 180°C 以下では赤の色調はアブラガレイ油と同様に殆ど変化しないが、黄の色調は重合の進むに従つて徐々に濃くなる。

鰵油については酸性白土を触媒とした場合、重合温度 140°C で 4 時間までは殆ど色調は増加しないが、重合温度が 180°C では赤黄の色調共に著しく増加する。

食用油としては、淡色の重合油が好ましいので吸着剤の効果を知る為次の実験を行った。実験に使用した試料油は次の二種である。

試料油 I. 鰵油をアルカリ精製したもの。

試料油 II. 鰵油をアルカリ精製後、酸性白土を用いて繰返し脱色を行ったもの。

この二種の試料油の色調を第 18 表に示す。

二種の試料油に夫々酸性白土 2% を加え CO_2 を導入しつゝ攪拌し、 160°C で加熱して重合油を製しその色調を比較した。その結果を第 19 表に示す。

第 19 表の結果を図示すれば第 4 図の如くなる。

第 4 図に見る如く試料油 II は重合に依り色調は殆ど濃くならない。即ち最初に油を充分吸着剤で処理して

* 炭化水素の定量法は奥、益子、杉井 日本水産学会誌第 18 巻 9 号昭和 28 年 397 頁記載の方法による。

第16表 肝油の加熱による不鹸化物の増減
Table 16 Increase of unsaponifiable matter by heating fish liver oils.

料 試 Sample		加熱条件 Heating conditions			酸 価 Acid value	沃素価 Iodine value	不 鹸 化 物 Unsaponifiable matter (%)	炭 化 水 素 Hydrocarbon	
		使用した触媒 Used catalyst	加熱温度 Temperature of heating (°C)	加熱時間 Hours of heating (hrs.)				不鹸化物中 in unsap. (%)	油脂中 in oil (%)
ウサギザメ <i>Chimaera barbouri</i>	加熱前 before heating	—	—	—	0.72	87.5	29.7	0	0
	加熱後 after heating	—	250	4.5	2.75	78.8	30.5	0.77	0.24
アブラザメ Dog fish (<i>Squalus suchleyi</i>)	加熱前 before heating	—	—	—	1.46	110.6	14.2	1.06	0.15
	加熱後 after heating	—	250	4.5	1.46	87.6	15.4	1.09	0.17
	加熱後 after heating	酸性白土 2% Acid clay	140	5.0	2.39	106.5	15.2	1.19	0.18
ヘラツノザメ <i>Deania eglantina</i>	加熱前 before heating	—	—	—	1.32	171.8	44.7	64.88	29.6
	加熱後 after heating	—	250	4.5	2.38	154.5	42.2	59.36	25.3
	加熱後 after heating	酸性白土 2% Acid clay	170	7.5	2.75	162.3	43.4	67.44	29.5

第17表 重合或は酸化油の色調
Table 17. Colour of polymerized or oxidized oils.

加熱時間 Hours of heating	アブラガレイ油 Oil of Aburagarei (<i>Atheresthes evermanni</i>)								アブラザメ肝油 Liver oil of Dog fish (<i>Squalus suckleyi</i>)						鰯油 Sardine oil			
	酸性白土 Acid clay (1%)				空気吹込 Air blowing				酸性白土 Acid clay (1%)						酸性白土 Acid clay (1%)			
	140°C		180°C		180°C		220°C		140°C		160°C		180°C		140°C		180°C	
	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow	赤 red	黄 yellow
0.5	0.5	2.3	0.6	3.0	0.4	2.8	8.5	47.6	0.6	6.9	0.2	5.4	0.6	4.2	8.7	19.8	5.5	25.3
1	0.5	2.3	0.8	4.2	0.4	5.6	24.9	108.5	0.6	6.9	0.3	6.9	0.6	6.9	8.7	19.8	5.5	25.3
2	0.5	2.3	2.0	11.2	2.0	11.2			0.6	6.9	0.4	7.9	2.0	10.0	8.7	19.8	10.5	73.5
4	0.5	2.3							0.6	6.9	2.8	22.4			8.7	19.8		
5	0.3	6.9																

第19表 加熱重合油の色調
Table 19. Colour of heat polymerized oils.

第18表 試料油の色調
Table 18. Colour of sample oils.

試料油 Sample oil	色調 (ロビボンド比色計による液層1cmの色調) Colour of 1cm liquid layer by Lovibond tintometer	
	赤 red	黄 yellow
1	2.5	12.5
2	0.5	2.0

180°C に於ける加熱時間 (分) Time of heating at 180°C (min.)	試料油 1 Sample oil 1		試料油 2 Sample oil 2	
	色調 (ロビボンド比色計による液層1cmの色調) 赤 red 黄 yellow		色調 (ロビボンド比色計による液層1cmの色調) 赤 red 黄 yellow	
0	3.0	14.0	0.8	6.2
30	3.2	18.7	1.0	7.0
60	4.0	22.4	1.2	8.8
90	5.0	25.0	1.6	11.6
120	6.5	29.1	3.0	15.0
180	16.7	61.3	3.7	20.0
300	29.8	93.5	4.5	26.8
345	43.0	196.0	4.5	26.8

置けは、魚油は重合に依り着色する事が僅少である。重合に依る着色程度は重合条件、重合の程度により夫々異なるが、いずれの場合に於ても重合すべき油を予め吸着剤で処理し脱色して置けば然らざる場合よりも淡色の重合油が得られる。

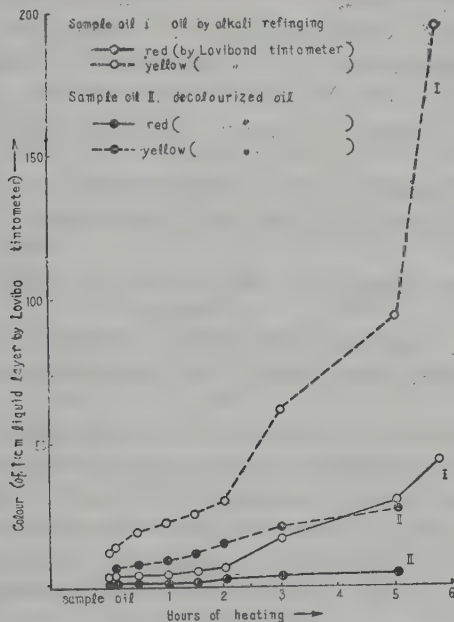


Fig. 4 Colour of polymerized sardine oil by different refining.

精製を異にした鯨油の重合に依る着色の度合

が吸着除去されるか、油中の何らかの着色促進因子が吸着除去されるためであろうがこの点に関しては今後の研究に俟つ次第である。

(7) 水産動物油より酸化、重合の操作により食用油の試製

以上の酸化重合に関する実験で、食用油を目的とした加工法としては次の事を満足する操作が必要であると考える。

- (i) 重合油の粘度はレッドウッドの粘度計で計り 38°C に於て 300 秒以内であること。
- (ii) 沃素価の低下に対し粘度の増加が大でないこと。
- (iii) 重合生成物中に甚しく高分子の重合体を生成しないこと。
- (iv) 酸化重合に先立ち予め油を充分精製脱色しておくこと。
- (v) 魚油臭の消失する迄酸化重合を行つた後新に生じた不快な臭味を除去すること。

この様な事柄を満足する操作として、差当り重合触媒として酸性白土の如きものが適して居り、重合操作に適當の酸化法を併用することも考えられる。かゝることから著者等は水産動物油より食用油を製造する方法として次の如き方法を採用ことにした。即ち

(i) 原油を精製脱色後、酸性白土を適量加え 150~160°C で適當時間加熱後、白土を濾別する。次にこの油をアルカリ処理してから減圧下に蒸気を吹込み脱臭する。

(ii) 原油を精製脱色後、酸性白土を添加後約 150°C で空気を吹込みつつ、所期の程度迄沃素価を低下

次に第 19 表に於ける試料油 I の加熱時間 3.45 分の重合油に酸性白土を加え、その脱色を試みた。その結果を第 20 表に示す。

第 20 表 重合油の色調

Table 20. Colour of polymerized oil.

	ロビボンド比色計による 液層 1 cm の色調 Colour of 1 cm liquid layer by Lovibond tintometer	
	red	yellow
試料油 Sample oil	43.0	196.0
酸性白土により 脱色した油 Decolourized oil by acid clay	43.0	175.0

この表に示す如く濃厚に着色した重合油の酸性白土による脱色効果は殆どなかった。脱色剤としては酸性白土のみならず活性炭、酸化アルミニウム等を用いて重合油の脱色を試みたが何れも著しい脱色効果を示さなかった。即ち淡色の重合油を作るには重合すべき油を予め吸着剤で充分脱色精製して置く必要がある。これは吸着剤により油中のクロモゲン

せしめ、次にこれを濾別して、この濾過油をアルカリ処理する。斯くして得られた油を減圧下に蒸気を吹込み脱臭する。

これらの方法により水産動物油に就て実施した例を次に示す。

(例 1) 精製脱色を行ったアブラガレイ油に酸化白土 2% を加え空気を吹込みつゝ 140~150°C に加熱して原料油の沃素価を 5~10% 低下し粘度を 20% 程度増加せしめる。次にこれを濾過した後アルカリ処理を行い水洗後遠心分離にかけ、このものを脱臭罐に入れて 160°C に於て加熱蒸気を吹込み減圧脱臭する。

斯くして得られたアブラガレイの酸化、重合油は魚油臭味殆どなく、常温に於て数週間放置しても殆ど魚油臭味を発することがなかつた。

略同様な操作により鯨油、サメ肝油類を用い食用油を製造したが、同様食用に適する油が得られた。

この場合原料水産動物油に、若干の植物油例えば大豆油を加えて酸化重合を行えば、更に製品が良好になる傾向がみられた。

(例 2) 例 1 の操作に於て空気を吹込まずに加熱して同様の操作により製品を造つたが、例 1 の場合の方が良好であつた。

(例 3) 高度不飽和酸を多量に含む鰵油を原料として酸性白土 5% を加え 170°C で 5 時間加熱して、沃素価を 20~40% 低下し、粘度を 20~30% 程度増加せしめ重合油を製した。これに生石灰 2% を加えて濾過した後脱臭を行い製品を得た。

得られた重合油は魚油臭味は消失するが、重合によつて新に生じた臭味は完全に除去する事が出来ない。鰵油の他、イカ油、スケソノ肝油等魚油臭味が強い高度不飽和酸の多い油に就て行つた場合もこの例と同様完全に魚油臭味を除去する事は困難で油の着色も著しい。これらの沃素価の高き魚油はここに述べた如き酸化、重合により食用油に適する油は得がたいが、これらの油はむしろ他の用途に振向けた方がよい。

佐々木氏は水産動物油に酸性に於て空気を吹込み酸化した油を活性炭に吸着する方法を考案され、風味良好な且つ安定な食用油を得られたが、著者等の方法によつても適当な酸化、重合条件を定めれば良好な食用油が得られる。

考 察

水産動物油を酸化、重合して食用油とする場合、原料として沃素価の著しく高いもの或は不飽和物含量の多いものは不適当であるが、その他のものであれば差し支えない。水産動物油を食用油とするには、水産動物油の不快な臭味を除き使用後或は貯藏中にも魚油臭が再発しない様な油をつくりたい。そのためには魚油臭の成分を分離すること及び魚油臭を発生する本体の構造を変えることが必要である。

魚油臭を単に分離するだけならば従来知られている油脂の精製脱臭法によつて相当効果がある。これらの精製脱臭法によつては、水産動物油は精製脱臭直後には一応不快な臭は殆ど除去されるが、得られた油は不安定で貯藏中或は使用後間もなく不快な魚油臭を再発する。水産動物油を食用油として広く用ゐる場合には單なる魚油臭の分離除去だけでは目的を達しない。

原料水産動物油中に既に存在する悪臭物を除去すると共に水産動物油成分の本体の安定化を図らなくてはならない。水産動物油を安定な油に変える方法としては酸化法或は高度の酸化、重合法が従来行われてゐるが、適当な条件を選べば軽度の酸化、重合によつても水産動物油を安定な油にしたい得る事は実験の部(1)及び(7)の結果からも考えられる。

実験の部(1)及び(2)の軽度重合油の魚油臭が殆ど感知出来ない原因は、(i)重合の際高温処理のために魚油臭成分が逸散したため、(ii)新に生じた臭異により魚油臭が感知出来ないため、(iii)構成成分を変化したため等が考えられる。

実験の部(1)に於て述べた如き方法で造つた重合油を脱臭後再び改製しても魚油臭は再発しないか或は再

発し難い。かかる点よりして実験の部(1)及び(2)の魚油臭の変化の原因は(i),(ii)による事もあるが、魚油臭が相当期間再発しない点から考えて(iii)の原因によるものが軽度の酸化、重合に於ても起り得る事が考えられる。

水産動物油成分の変化にもとづく魚油臭を発生する本体の消失の原因については(i)酸化、重合による水産動物油成分の不飽和度の減少、(ii)二重結合の位置移動、(iii)其の他の構造上の変化が考えられる。

(i)の不飽和度の減少は重合、分子内環化、或は二重結合にあるものが添加し、若くは、分解が起る等の変化が考えられる。

或程度重合の進んで油に於て、変化を受けた高度不飽和酸は、未変化の高度不飽和酸同様、エーテル及びベンゾール不溶性多臭化物を生ずる(実験の部(4)(c)参照)が軽度重合油に於てもかかる傾向があることは想像に難くない。軽度重合油に於ては沃素価の低下は僅かであり、多臭化物の収量も殆ど変化がないが、かかる軽微な変化に於てはその不飽和度の低下は、主として高度不飽和酸部分に起ることは、高度不飽和酸の不安定さからも当然考えられる。

(ii)の二重結合の移動は従来リノレン酸を高温で Fuller's Earth を触媒として加熱した場合おこることが知られているが⁶⁾、酸性白土を触媒とした場合に於ても同様な反応が起り得る。酸性白土を触媒として用いた軽度重合油の粘度、平均分子量が元の油に比して大した違いはないにもかかわらず、臭が改善せられ、空气中に放置しても魚油臭が再発しにくくなる事は、この場合酸性白土が分解触媒として勿く以外に二重結合の位置の移動がおこり、そのために酸化によつて、魚油臭味が生じなくなると考えることも出来る。どのように二重結合の移動がおこるかは、今後吟味しなくてはならない。

(iii)の其の他の構造上の変化については、分解生成物が不飽和酸に二次的に反応したり、変化した不飽和酸同志が重合したり、或は変化した不飽和酸が未変化の不飽和酸と重合したりする事等が考えられる。

実験の部(4)中(b)の酸性白土及び無水塩化アルミニウムを触媒として用いた重合油に示す如く、同程度の沃素価の低下を示す重合油でも酸性白土を触媒として用いた場合に於ては無水塩化アルミニウムを触媒として用いた重合油に比し混合脂肪酸のメチルエステルの蒸溜残渣の量は多く、平均分子量が小さい事から酸化、重合条件が異れば生成物が異なることがわかる。酸性白土を触媒とした様な型の重合油は無水塩化アルミニウムを触媒とした様な型の重合油より食味良好で栄養価が高い。

今後の研究課題としては、水産動物油を構成している不飽和脂肪酸について条件を異にした酸化、重合による生成物の性質、構造を更に吟味することで、斯様な研究が進めば水産動物油の食用化を進展させることも出来るし、又水産動物油の用途を更に拡大せしめ、且つ又水産製品の品質を向上せしめ得ると思う。

摘 要

食用油製造を目的として、水産動物油の酸化、重合に関する研究を行い次の結果を得た。

1. 同一の水産動物油より、同程度に沃素価が低下する迄酸化、重合させた場合でも、酸化、重合の条件が異れば生成油の性質は著しく異なる。適当な条件で行えば、軽度の酸化、重合によつても、水産動物油の不快感な臭味は大部分除去され且つ魚油臭の再発し難い安定な油が得られる。

2. 食用に適する重合油は甚しく高分子の重合体が存在しないか又は少いもの、例えば酸性白土を触媒として得られる様な重合油が望ましく、無水塩化アルミニウムを触媒として得られる様な重合油は好ましくない。

3. 水産動物油は酸化、重合により著しく着色することがあるが、酸化、重合により着色した油の脱色は、従来一般に行われている吸着剤処理では効果が薄い。酸化、重合油の着色を避けるには予め使用油を吸着剤により充分脱色して置く必要がある。

以上の結果から適当な条件で酸化、重合せしめれば水産動物油より食味良好で安定な而も栄養価の高い油

を製造し得ると主張した。

終りに本実験を行ふに当り熱心に協力された故西馬場正毅氏、島村元己氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) K. TÄUFEL: *Fette und Seifen* **53**, 11, (1952).
HANS WERNER: *Fette und Seifen* **52**, 3, (1951).
- 2) B. E. BAILEY: Marine oil, published by the Fisheries Research Board of Canada. page 274, (1952).
- 3) BEHR, O. M. C. SLIGER, E. T. McLEAN and C. SMITH: *Paint, Oil Chem. Rev.*, **11**, (1937).
- 4) 石川; 工化, 昭和 14. 42, (1939).
- 5) 佐々木, 大武; 魚油の脱臭方法に関する研究 昭和 24. 3 (1949).
- 6) J. H. MROCHELL and H. R. KRAYBILL; *J. Am. Chem. Soc.* **64**, (1942).

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—IV.
ユメザメ (*Centroscymnus owstoni* GARMAN)
に於ける炭化水素の消長について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第十九卷 第七号 別刷
昭和二十八年十一月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 7, November, 1953

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—IV.

ユメザメ (*Centroscyrmnus owstoni* GARMAN)

に於ける炭化水素の消長について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎

(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—IV.
Hydrocarbon Contents in “Yumezame”, *Centroscyrmnus owstoni* GARMAN
Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGII

In order to find out yield of squalene from various deep sea sharks, it has been necessitated to study the hydrocarbon content in the liver oil of the fish which are supposed to vary depending on species as well as individuals of a similar species. In this regard taxonomical identification of deep sea sharks was carried out in a close cooperation with Dr. T. Abe of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.

Made entry in Table 1 are fishing date, areas, size and other morphometric information of about seventy samples of “yumezame”, *Centroscyrmnus owstoni* GARMAN, dealt with in this report. The liver of “yumezame” is about 22 per cent of the body weight. The oil contents are 75~87 per cent for the liver, and nearly 10 per cent for the egg and the spleen respectively. However, the flesh and other internal organs contain the oil but very little (Tables 1~2, and Figs. 1~3).

Of the hydrocarbon in the liver oil which mostly consists of squalene, considerable variances in amount are observed among the samples used for the present purpose, ranging from 22.8 per cent to 77.3 per cent. In general the male is found to contain the hydrocarbon in a greater amount than the female. However, when compared on the basis of one kilogram of the body weight, the male revealed remarkable individual variances, while the female remained constant in the hydrocarbon contents (Table 7 and Fig. 5).

Investigating the egg and the embryo at different stages of their development, we found that the lipids and hydrocarbon in the egg increase in amount as it grows, and that those in the embryo are consumed as it grows. The case seems to be same with the oil in the hen's egg (Tables 8~11, and Figs. 9~15).

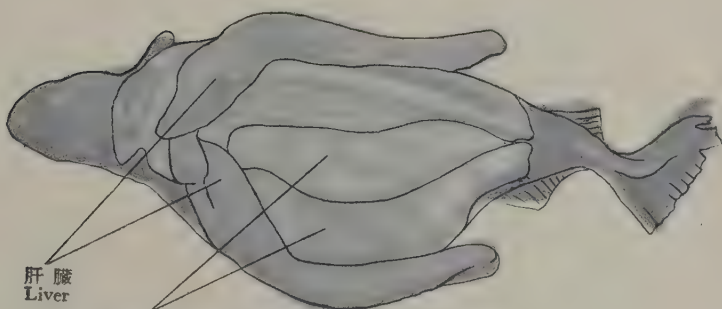
The relation between the hydrocarbon content and specific gravity of the liver oil may be expressed by the following equation.

$$x=1500.55-1650t_1 \dots\dots\dots (1)$$

where x is the hydrocarbon content of liver oil (%),



写真 1. ユメザメ *Centroscymnus owstoni* GARMAN 大磯産
Yumezame at Oiso, Kanagawa pref.



卵嚢 (胎児付卵入り)
Egg sac (Contain eggs with embryo)

写真 2. ユメザメ *Centroscymnus owstoni* GARMAN 大磯産
Yumezame at Oiso, Kanagawa pref.



写真 3. ユメザメ *Centroscymnus owstoni* GARMAN の胎児大磯産
Embryo of yumezame at Oiso, Kanagawa pref.

and t_1 , specific gravity of the liver oil (d_4^{15}) (Fig. 6).

The relation between the hydrocarbon content and refractive index of the liver oil is

$$x = 3571.43t_2 - 5216.8 \quad \text{.....(I)}$$

where t_2 is refractive index of the liver oil (n_D^{40}) (Fig. 7).

The relation between the hydrocarbon content and the unsaponifiable matter content of the liver oil is expressed by an equation

$$x = 1.12t_3 - 18.97 \quad \text{.....(II)}$$

where t_3 is the unsaponifiable matter content of the liver oil (%) (Fig. 8).

I. 緒 言

深海産鰵類肝油の炭化水素に関する研究は多数報告せられているが、各種鰵類に於ける炭化水素の消長に関する研究は極めて少い。ANDRE, CANAL¹⁾ はウバザメ *Cetorhinus maximus* (GÜNNER) 及び *Centrophorus granulosus* (MÜLLER u. HENLER) (アイザメの類) に就て、卵、胎児、幼魚、成魚の脂肪酸、cholesterol 及び炭化水素の量よりこれらの鰵類体内に於ては



の如き変化が起るのであらうと推論して居る。

脂肪酸 (Clupanodonic acid) より cholesterol が生成すると云う説はそれらの構造より見て無理と思われるし、且つ cholesterol は動物の卵の發育過程で卵中に於て合成せられることが証明せられて居り、その際脂肪酸より cholesterol に変移する事実は認め難い。ANDRE, CANAL 等の説の当否は別としても、深海産鰵類の体内に於て hydrocarbon が合成されることは一般に認められている。その根拠とされている点は、これらの鰵類の餌料中には殆ど hydrocarbon を含まぬことである。深海産鰵類の体内に於て、hydrocarbon が如何なる機構で合成されるかは極めて興味ある生物化学的課題であるが、その研究は現在では幾多の困難がある。

著者等は squalene が特殊の用途をもつて居り、これを採集する場合に深海産鰵^{*}の種類、年齢或は漁期等により squalene の量がどれ程違ふかを知つて置く必要があると考えたので、これらの鰵類に於ける炭化水素の消長に就て研究することにした。これらの鰵は種類によつて炭化水素の含量が異なるが、従来は同一種の鰵に就て炭化水素の消長は殆んど明かにされて居らず、又鰵の種類分類も不正確と認められるものもある。幸に著者等は分類学者阿部宗明博士の緊密な御協力を得て、諸種の深海産鰵類について正確な区別をなし得た。

本報に於てはユメザメ *Centroscyllium owstoni* GARMAN に関する研究結果を報告する。

II. 実 験 の 部

i) 試 料

本研究に用いたユメザメは、当研究所漁具漁法部の深海延縄試験で東京湾、相模湾及び駿河湾で漁獲されたもの及び神奈川県大磯の飯田金太郎氏より購入せるものである。ユメザメ *Centroscyllium owstoni* GARMAN は千葉県以南の太平洋沿岸の水深 600~800m の海底で延縄で漁獲され、従来しばしばビロードザメ *Scymnodon squamulosus* GÜNTHER, オンデンザメ *Somniosus pacificus* BIGELOW et SCHROEDER, カエルザメ *Heteroscyllium longus* TANAKA 等と混同誤認されている。^{**} ユメザメは横口目、延椎目、ツノ

* 茲に云う深海産鰵類とは漁獲深度が常に 400 メートル以深のものを云う。

** ユメザメは各地でその呼名を異にする。例えば大磯ではカラス又はクロザメ、焼津ではヨナイチとも云う。大磯の飯田氏によれば雄は比較的深い所で、雌は浅い所で獲れるという。アイザメ *Centrophorus* spp. も同様の傾向がある。

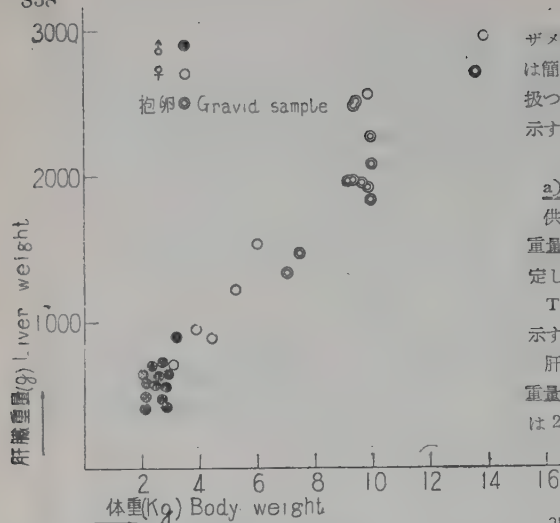


Fig. 1 体重と肝臓重量との関係

Weight relation between body of the fish and the liver

b) ユメザメに於ける魚体各部の油の含量

ユメザメの体各部の含油量を測定した結果を Table 2 に示す。

表に見るように肝臓、卵及び脾臓を除いては極めて微量の油を含むものである。脾臓はその重量が僅かに体重の 0.21 % に過ぎぬから、ユメザメに於ては脂質の大部分

Table 2 体各部の体重に対する割合及び各部の含油量
Weight ratio of anatomical parts to the body and their oil contents

	肉 Flesh	肝臓 Liver	腎臓 Kidney	脾臓 Spleen
体重に対する体各部の割合 (%) Percentage to body	55~60	20~30	0.44	0.21
含油量 (%) Oil content	0.2~0.5	75~87	2.7	10.1

心臓 Heart	眼球 Eye-balls	輸卵管 Oviduct	卵 Eggs	精巣 Milt
0.07	0.42	0.7	5.26	0.2~0.5
2.34	0.02	0.9	10.8	0.2

○ ザメ科, ユメザメ属に属し, その分類上の特徴は簡単には歯及び鱗の形状にあるが, 我々の扱ったユメザメの外観を写真(1), (2)に示す。

ii) 実験結果及び考察

a) 魚体について

供試ユメザメに就て体長、体重、肝臓重量及び抱卵せるものに於ては卵の重量を測定した。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 より体重と肝臓重量との関係を図示すれば Fig. 1, 2 のようになる。

肝臓は乳白色の細長い二葉よりなり、その重量は平均して体重の 22.85% であるが、雄は 23.77%, 雌は 22.34% であった。卵は 1 尾当りの抱卵数約 30 個認められ、1 個当りの重量は最大のもので約 90g あつた。

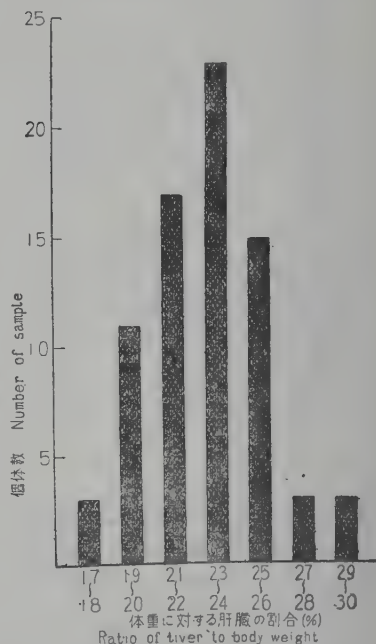


Fig. 2 肝臓重量の体重に対する百分比別の個体数

Number of the samples sorted by ratio of the liver weight

Table 1 試料の漁獲日、漁場及び魚体記録
List of the samples with morphometric data

試料番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁場 Fished area	体長 (cm) Body length	体重 (g) Body (A) weight	肝臓重量 (g) Liver (B) weight	体重に対する 肝臓の割合 (%) B/A×100	卵の重量 (g) Egg (C) weight	体重に対する 卵重の割合 (%) C/A×100	卵の数 Number of egg	卵1個の 重量 (g) Weight of an egg	備考 Remarks
5	♂	11/12/1950	Sagami Bay 相模湾	56	2080	520	25.0	—	—	—	—	
6	♀	11/16/1950	"	83	10100	1840	18.2	1790	17.7	24	74.6	{ 胎児付卵巣 Ovary with embryo
7	♀	12/24/1950	"	68	3900	930	23.8	8.5	0.22	—	—	
13	♂	12/13/1950	"	62	2600	650	25.0	—	—	—	—	
14	♂	1/28/1951	"	62	2700	580	21.5	—	—	—	—	
18	♀	1/24/1951	"	89	10000	1900	19.0	1200	12.0	—	—	{ 無精卵 Unfertilized egg
21	♀	"	"	63	2600	550	21.2	—	—	—	—	
22	♂	"	"	70	3000	630	19.7	—	—	—	—	
23	♂	"	"	62	2700	700	25.9	—	—	—	—	
24	♀	"	"	79	6100	1540	25.2	—	—	—	—	
25	♂	1/25/1951	"	63	3200	900	28.2	—	—	—	—	
26	♀	"	"	69	4400	890	20.2	—	—	—	—	
27	♂	"	"	62	2800	700	25.0	—	—	—	—	
28	♂	"	"	62	2600	550	21.2	—	—	—	—	
29	♂	"	"	63	2900	650	22.4	—	—	—	—	
30	♀	1/26/1951	"	99	9200	1970	21.4	1940	10.2	—	—	{ 無精卵 Unfertilized egg
36	♀	1/27/1951	"	91	9400	2430	25.8	900	9.6	24	37.5	
37	♀	"	"	29	100	30	30.0	—	—	—	—	
38	♂	"	"	56	2100	400	19.1	—	—	—	—	
39	♀	1/24/1951	"	29	200	20	10.0	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
44	♂	1/29/1951	"	65	2400	640	26.6	—	—	—	—	
45	♂	"	"	61	2200	520	23.6	—	—	—	—	
46	♂	"	"	63	2600	680	26.2	—	—	—	—	
47	♂	"	"	63	2200	530	24.1	—	—	—	—	
48	♂	"	"	62	2600	620	23.8	—	—	—	—	
49	♂	"	"	64	3100	720	23.2	—	—	—	—	
51	♂	"	"	65	2900	690	23.8	—	—	—	—	
52	♂	"	"	74	2700	650	24.1	—	—	—	—	
53	♂	"	"	66	3100	700	22.6	—	—	—	—	
54	♀	"	"	76	5300	1230	23.2	—	—	—	—	
55	♂	1/30/1951	"	60	2500	600	24.0	—	—	—	—	
56	♂	"	"	62	2600	700	26.9	—	—	—	—	
57	♂	"	"	63	2700	670	24.8	—	—	—	—	
58	♂	"	"	62	3000	720	24.0	—	—	—	—	
62	♂	"	"	62	2500	600	24.0	—	—	—	—	
63	♀	"	"	66	3200	700	21.8	—	—	—	—	{ 未成熟 (卵巣形跡有) Immature ovary
64	♂	"	"	65	2950	660	22.4	—	—	—	—	
67	♂	"	"	66	3050	700	22.9	—	—	—	—	
68	♂	"	"	61	2300	540	23.4	—	—	—	—	
69	♂	"	"	60	2200	580	26.4	—	—	—	—	
70	♂	"	"	62	2500	680	27.2	—	—	—	—	
71	♂	"	"	58	2200	460	20.9	—	—	—	—	
86	♂	4/22/1951	Ensyu Nada 遠洲灘	64	2650	460	17.4	—	—	—	—	
87	♀	"	"	99	13880	2960	21.3	—	—	—	—	
103	♀	4/26/1951	"	95	9900	2560	25.9	—	—	—	—	
107	♂	"	"	65	2650	640	24.2	—	—	—	—	
112	♂	"	"	68	3050	720	23.6	—	—	—	—	
114	♂	"	"	65	2600	640	24.6	—	—	—	—	
115	♂	"	"	62	2400	560	23.3	—	—	—	—	
116	♀	4/27/1951	Sagami Bay 相模湾	32	450	60	13.4	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
126	♀	11/12/1951	"	90	9500	1980	20.8	1340	14.2	25	53.6	
127	♀	"	"	92	9500	2500	26.3	700	7.4	28	25.0	
128	♀	"	"	95	9800	1950	19.9	1840	18.8	23	80.0	
129	♀	"	"	90	10000	2080	20.8	100	1.0	35	2.8	
130	♀	"	"	95	9900	2280	23.0	480	4.85	—	—	{ 異常卵巣 (タラの白子の如き形) Abnormally developed ovary
131	♀	"	"	76	7500	1460	19.5	1180	15.7	—	—	{ 無精卵 Unfertilized egg
132	♀	"	"	90	13500	2700	20.0	3040	22.5	34	89.5	
133	♀	"	"	88	7000	1330	18.9	1250	17.9	20	62.5	
141	♀	12/15/1952	Suruga Bay 駿河湾	80	4800	1020	21.2	—	—	—	—	
142	♂	"	"	66	3200	870	27.2	—	—	—	—	
143	♀	"	"	71	3600	920	25.6	4.5	0.13	—	—	{ 卵巣 Ovary
144	♂	"	"	66	2800	720	25.7	—	—	—	—	
145	♀	"	"	74	4200	1020	24.3	10.0	—	—	—	{ 卵巣 Ovary
146	♀	"	"	89	9800	3020	30.8	1100	11.4	28	39.3	
147	♂	"	"	60	2400	520	21.5	—	—	—	—	
148	♂	"	"	59	2400	520	21.6	—	—	—	—	
149	♂	"	"	60	2600	570	21.9	—	—	—	—	
150	♀	"	"	65	3100	720	23.2	—	—	—	—	
151	♂	"	"	53	1700	370	21.8	—	—	—	—	
152	♀	"	"	65	3100	670	21.6	—	—	—	—	
153	♀	"	"	57	2800	670	23.9	—	—	—	—	
154	♀	"	"	56	2300	520	22.6	—	—	—	—	
155	♂	"	"	63	3000	720	24.0	—	—	—	—	
156	♀	"	"	52	2000	420	21.0	—	—	—	—	

が肝臓及び卵にあると考えて差支えない。

c) 肝臓の含油量について

供試ユメザメの肝臓をとり、各別に煎取法で肝油を採取した。煎取残渣をエーテルで抽出し、その抽出油と煎取油との和を肝臓重量で除して 100 倍した値を含油量とした。この結果を Table 3, Fig. 3 に示す。

Table 3 肝臓中含油量
Oil content in the liver

試料番号 Sample number	含油量 Oil content(%)	試料番号 Sample number	含油量 Oil content(%)	試料番号 Sample number	含油量 Oil content(%)	試料番号 Sample number	含油量 Oil content(%)	試料番号 Sample number	含油量 Oil content(%)
5	82.5	23	84.1	51	80.2	69	80.5	128	81.4
6	87.9	29	78.6	52	79.8	70	77.1	129	78.2
7	81.3	30	82.1	53	85.4	71	87.0	130	77.0
13	83.4	36	75.0	54	79.1	86	83.0	131	83.3
14	79.4	37	75.0	55	82.5	87	80.7	132	80.3
18	77.7	38	76.8	56	78.8	103	79.2	133	83.6
21	79.8	39	75.0	57	80.2	107	85.1	143	76.3
22	84.2	44	79.8	58	82.3	112	83.5	145	85.8
23	80.0	45	82.5	62	84.6	114	79.6	146	78.3
24	80.1	46	78.4	63	81.3	115	81.6		
25	80.4	47	81.3	64	82.3	116	75.0		
26	79.1	48	84.1	67	79.6	126	81.3		
27	78.7	49	82.9	68	80.3	127	77.6		

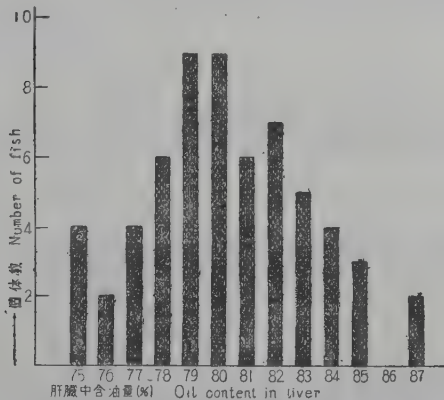


Fig. 3 肝臓の含油量別の個体数
Number of the samples sorted by the hydrocarbon contents of the liver oil

Fig. 3 に見るように、肝臓中の含油量は大部分 78~82% である。

d) 肝油の性状について

ユメザメ肝油は淡黄色の透明な液体で普通の魚油のような腥臭が殆ど無い。試料とした鮫の肝油を各別に比重、屈折率、沃素価* 及び不飽和物含量を測定した。その結果を Table 4 に示す。

これらの肝油はいずれも squalene を多く含むから屈折率、沃素価及び不飽和物含量は高く、比重は低い。

e) 肝油中の不飽和物及び炭化水素について

ユメザメ肝油から不飽和物を取り、その屈折率、沃素価及び炭化水素含量を測定した。その結果を Table 5 に示す。

炭化水素の定量は第Ⅱ報²⁾に於て報告した著者等の方法による。

* 沃素価はすべて ROSENMUND-KUHNHENN 法により測定した。

Table 4 肝油の性状
Characteristics of the liver oil by sample

試料番号 Sample number	比重 d_{4}^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不飽和物含量 (%) Unsat. matter content	試料番号 Sample number	比重 d_{4}^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不飽和物含量 (%) Unsat. matter content
5	0.8825	1.4720	239.3	56.7	56	0.8716	1.4769	298.9	58.88
6	0.8838	1.4710	214.8	45.7	57	0.8822	1.4721	242.0	58.7
7	0.8889	1.4715	217.0	45.4	58	0.8788	1.4725	253.7	66.06
13	0.8774	1.4738	243.0	64.7	62	0.8728	1.4763	299.0	66.76
14	0.8731	1.4768	289.3	69.8	63	0.8826	1.4719	241.3	54.76
18	0.8662	1.4712	219.0	64	64	0.8758	1.4742	268.8	66.06
21	0.8866	1.4700	213.0	48.9	67	0.8743	1.4759	285.1	70.55
22	0.8755	1.4749	254.2	68.8	68	0.8768	1.4739	262.0	63.95
23	0.8789	1.4732	250.0	59.44	69	0.8747	1.4768	273.2	71.73
24	0.8853	1.4702	220.1	55.42	70	0.8687	1.4775	296.3	79.0
25	0.8863	1.4692	212.8	48.76	71	0.8763	1.4749	266.9	67.66
26	0.8772	1.4730	230.2	52.07	86	0.8766	1.4770	266.9	70.55
27	0.8774	1.4733	257.1	65.07	87	0.8893	1.4750	202.3	48.8
28	0.8796	1.4733	252.0	60.37	103	0.8668	1.4735	233.5	52.75
29	0.8783	1.4731	258.0	65.7	107	0.8714	1.4800	311.7	79.15
30	0.8871	1.4759	210.5	52.21	112	0.8698	1.4814	329.1	82.55
36	0.8800	1.4650	194.0	45.5	114	0.8746	1.4785	293.2	75.54
37	0.8844	1.4723	218.8	80.25	115	0.8703	1.4800	321.1	82.25
38	0.8821	1.4728	231.0	46.4	116	0.8860	1.4750	249.5	59.86
39	0.8866	1.4733	216.3	57.04	126	0.8860	1.4740	220.2	51.29
44	0.8724	1.4763	273.8	74.54	127	0.8912	1.4739	207.6	39.49
45	0.8703	1.4781	273.8	73.07	128	0.8850	1.4746	226.3	51.71
46	0.8774	1.4730	242.3	64.71	129	0.8896	1.4731	198.5	44.4
47	0.8651	1.4805	253.0	85.19	130	0.8863	1.4737	212.5	53.1
48	0.8681	1.4790	—	67.5	131	0.8841	1.4740	211.5	55.06
49	0.8739	1.4789	302.6	76.49	132	0.8839	1.4752	231.5	64.81
51	0.8697	1.4784	304.3	78.95	133	0.8797	1.4754	231.8	53.53
52	0.8713	1.4776	292.0	61.26	143	—	1.4750	180.6	49.61
53	0.8751	1.4750	270.5	69.4	145	—	1.4725	176.4	43.57
54	0.8890	1.4710	213.0	49.1	146	—	1.4710	166.2	37.71
55	0.8787	1.4734	244.5	62.0	—	—	—	—	—

Table 5 肝油の不飽和化物の性状
Characteristics of unsaponifiable matter in the liver oil

試料番号 Sample number	不 飽 和 化 物 Unsaponifiable matter			試料番号 Sample number	肝油中の炭化水素含量 Hydrocarbon content in liver oil			不 飽 和 化 物 Unsaponifiable matter			肝油中の炭化水素含量 Hydrocarbon content in liver oil
	屈折率 n_D^{20} Refractive index	沃 素 価 Iodine number	炭化水素含量 (%) Hydrocarbon content					屈折率 n_D^{20} Refractive index	沃 素 価 Iodine number	炭化水素含量 (%) Hydrocarbon content	
5	1.4780	—	87.60	56	47.4	—	87.64	1.4829	329.2	87.64	51.6
6	1.4775	—	72.93	57	33.4	—	80.07	1.4820	318.8	80.07	47.0
7	1.4780	314.0	76.65	58	34.8	—	76.60	1.4810	323.4	76.60	50.6
13	1.4800	384.5	85.32	62	55.2	—	82.89	1.4825	341.5	82.89	55.34
14	1.4810	354.4	84.96	63	59.3	—	77.61	1.4810	321.7	77.61	42.5
18	1.4792	306.4	66.52	64	30.4	—	79.32	1.4812	325.2	79.32	52.4
21	1.4800	347.3	79.35	67	38.8	—	81.93	1.4830	339.2	81.93	57.8
22	1.4821	348.0	81.96	68	56.4	—	78.81	1.4820	320.6	78.81	50.4
23	1.4821	357.0	81.93	69	48.7	—	86.16	1.4832	328.9	86.16	61.8
24	1.4791	323.3	77.77	70	43.1	—	87.15	1.4837	336.3	87.15	68.85
25	1.4780	289.2	70.75	71	34.2	—	81.29	1.4815	334.8	81.29	55.0
26	1.4811	341.8	80.33	86	41.83	—	82.21	1.4830	335.7	82.21	58.0
27	1.4830	320.1	80.18	87	52.17	—	70.18	1.4795	290.0	70.18	34.25
28	1.4810	306.3	83.68	103	50.52	—	76.78	1.4800	312.5	76.78	40.5
29	1.4810	310.5	70.29	107	52.75	—	87.68	1.4844	335.7	87.68	69.4
30	1.4790	308.3	71.50	112	37.33	—	73.0	1.4850	334.8	88.43	73.0
36	1.4790	320.2	71.78	114	32.66	—	63.2	1.4829	350.5	83.66	63.2
37	1.4801	284.5	68.07	115	54.63	—	71.8	1.4840	349.2	87.29	71.8
38	1.4828	331.3	82.76	116	38.4	—	45.85	1.4820	332.8	76.60	45.85
39	1.4821	286.0	68.22	126	38.91	—	39.54	1.4836	243.0	76.80	39.54
44	1.4830	313.1	84.25	127	62.8	—	30.07	1.4815	296.6	76.15	30.07
45	1.4830	332.1	86.22	128	63.0	—	32.12	1.4830	297.0	77.89	40.37
46	1.4811	327.9	80.67	129	52.2	—	37.29	1.4820	291.9	72.34	37.29
47	1.4837	344.2	91.09	130	77.6	—	70.23	1.4806	281.5	70.23	70.23
48	1.4849	342.0	88.74	131	59.9	—	39.08	1.4806	282.2	70.98	39.08
49	1.4855	329.0	89.68	132	68.6	—	47.0	1.4819	283.8	72.52	47.0
51	1.4831	350.3	85.88	133	67.8	—	68.50	1.4822	306.0	75.92	68.50
52	1.4835	334.4	85.86	143	52.6	—	65.2	1.4808	—	—	65.2
53	1.4820	338.1	84.29	145	58.5	—	28.42	1.4802	—	—	28.42
54	1.4800	309.6	75.09	146	36.87	—	60.54	1.4790	—	—	60.54
55	1.4815	314.5	84.03		52.1	—					

かくして得た炭化水素の屈折率を測定した結果を Table 6 に示す。

Table 6 肝油中の炭化水素の屈折率
Refractive index of hydrocarbon in the liver oil

試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
5	1.4860	39	1.4870	58	1.4878	126	1.4880
6	1.4869	44	1.4865	62	1.4870	127	1.4880
7	1.4855	45	1.4870	63	1.4872	128	1.4890
13	1.4858	46	1.4870	64	1.4872	129	1.4880
14	1.4869	47	1.4870	67	1.4870	130	1.4880
18	1.4863	48	1.4870	68	1.4870	131	1.4880
22	1.4869	49	1.4870	69	1.4870	132	1.4881
23	1.4869	51	1.4880	70	1.4880	133	1.4885
26	1.4870	52	1.4890	71	1.4892	143	1.4880
28	1.4870	53	1.4870	86	1.4872	145	1.4880
29	1.4872	54	1.4856	103	1.4890	146	1.4880
36	1.4879	55	1.4870	107	1.4880		
37	1.4870	56	1.4870	112	1.4890		
38	1.4870	57	1.4880	115	1.4882		

Table 6 に見るようにユメザメ肝油の炭化水素の屈折率 (40°C) は 1.4855~1.4892 の範囲にあり、これらの値は squalene の屈折率 (40°C) 1.4895 に非常に近く大部分は squalene より成ることを思わしめる。

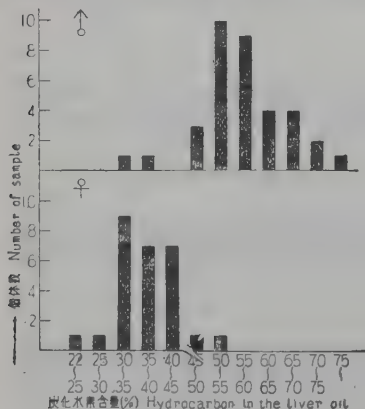


Fig. 4 肝油中の炭化水素含量と個体数
Number of the samples sorted by the
hydrocarbon contents of the liver oil

次に Table 1~5 の結果から個体別に肝臓中の炭化水素量、体重 1 班当りの肝臓中の炭化水素量および肝臓 1 班中の炭化水素量を夫々算出した結果を Table 7 に示す。

Table 7 の結果から雌魚及び雄魚の肝油中の炭化水素量を比較した結果を Fig. 4 に示す。

図に見るように、雄は雌に較べて遙かに含量が大きい。桜井、増原²⁾は squalene を白鼠に投与した処置しい毒性を示し、雄に於て殊に著しいと報告しているが、ユメザメに於ては雄が雌より炭化水素が多いということはこれに較べて興味深い問題である。

Table 7 の結果から体重と体重 1 班当りの肝臓中の炭化水素量との関係を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 に見るように、雌に於ては体重 1 班当りの肝臓中の炭化水素量は略々一定している。雄では体重の差が小さいが、体重 1 班当りの肝臓中の炭化水素量は個体差が非常に大きい。雄に於て差の大きい

原因ははつきりしないが、精巣の大小と関係があるかも知れない。然し精巣についての調査が出来なかつた。

Table 7 肝油中の炭化水素
Hydrocarbon content in the liver oil

試料番号 Sample number	重 量 Weight			(g) 肝臓1相当り Per kg of liver	試料番号 Sample number	重 量 Weight			(g) 肝臓1相当り Per kg of liver
	総 量 Total	体重1相当り Per kg of body				総 量 Total	体重1相当り Per kg of body		
5	203	73	391	56	285	110	407		
6	529	53	291	57	253	94	377		
7	263	67	283	58	300	99.9	416		
13	299	116	460	62	281	112	468		
14	273	101	471	63	242	76	346		
18	449	45	236	64	285	96	431		
21	170	56.5	310	67	322	106	460		
22	299	150	474	68	219	95	405		
23	273	101	390	69	289	131	497		
24	532	87	345	70	361	144	531		
25	250	78	277	71	220	100	479		
26	294	67	331	86	271	84	481		
27	287	103	411	87	818	59	276		
28	234	90	425	103	821	83	321		
29	270	93	415	107	378	143	591		
30	606	60	306	112	439	144	610		
36	598	64	246	114	322	123	503		
37	12.3	123	410	115	328	137	586		
38	118	56	295	116	21	46	344		
39	5.8	29	292	126	637	67	321		
44	321	134	501	127	583	68	233		
45	270	123	520	128	654	64	329		
46	278	107	409	129	522	52	251		
47	335	152	631	130	655	65	287		
48	312	120	504	131	475	63	326		
49	410	132	569	132	915	68	339		
51	375	130	544	133	450	64	341		
52	273	101	420	143	239.6	67	260		
53	350	113	500	145	248.7	60	245		
54	359	68	292	146	539.8	55	179		
55	258	103	430						

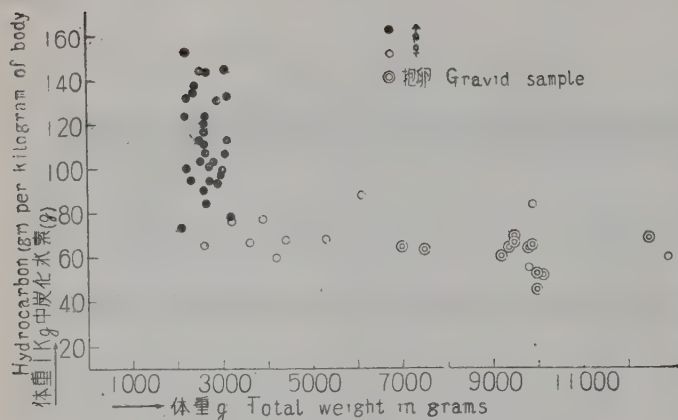


Fig. 5 体重と体重1kg当りの肝臓中の炭化水素との関係
Relation between body weight and hydrocarbon
in the liver per kilogram of body

炭化水素含量と肝油の比重との関係、肝油中の炭化水素含量と肝油の屈折率との関係及び肝油中の炭化水素含量と肝油中の不飽和化合物含量との関係を Fig. 6~8 に示す。図中の直線は夫々の回帰直線である。

Fig. 6 に於て、炭化水素含量を x 、比重 (d_4^{15}) を y_1 とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x = 1500.55 - 1650y_1 \quad (1)$$

Fig. 7 に於て炭化水素含量を x 、屈折率 (n_D^{40})

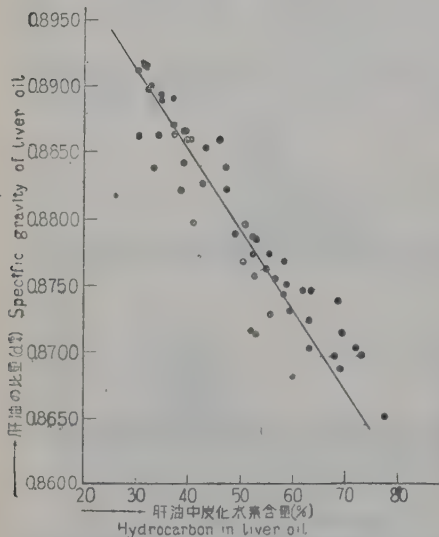


Fig. 6 肝油の比重と炭化水素含量との関係
Relation between specific gravity of liver
oil and hydrocarbon content in the oil

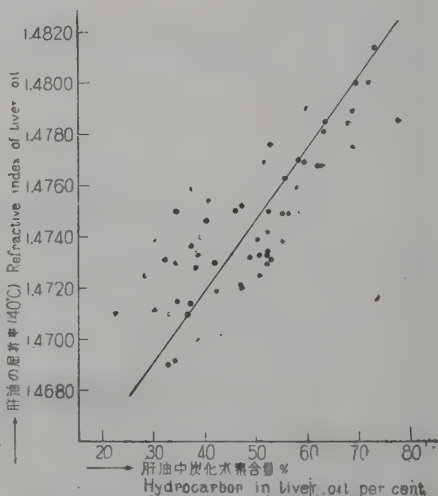


Fig. 7 肝油の屈折率と炭化水素含量との関係
Relation between refractive index of liver oil
and hydrocarbon content in the oil

でこの点について究明すべく目下実験中である。

産業的に深海産鰵類肝油を採集し squalene を利用しようとする場合、肝油中の squalene 含量を簡単に知ることが必要である。肝油の比重、屈折率から大体の炭化水素含量が判ると便利である。

Table 4, 5, 7 の結果から肝油中の炭

と t_2 とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x=3571.43t_2-5216.8 \dots\dots\dots(II)$$

Fig.8 に於て炭化水素含量を x , 不飽化物含量を t_2 とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x=1.117t_2-18.97\dots\dots\dots(III)$$

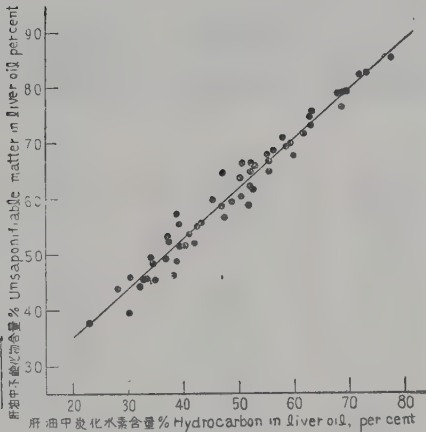


Fig. 8 肝臓の不飽和物含量と炭化水素含量との関係
Relation between unsaponifiable matter content
in liver oil and hydrocarbon content in the liver

f) 卵及び卵油について

小型の雌魚の腹腔には肉眼的に殆ど卵巣が認められないもの及び僅かに卵巣が認められるものがある。

中型以上の雌魚では卵巣が発育しその中の卵の大きさが粟粒程のもの、大豆粒程のもの、葡萄粒程のもの及び卵の直径が 5~6cm に達するものがある。更に卵の一部に胎児の附着するもの、胎児の腹部に卵の附着するもの、卵が殆ど胎児に吸収せられているもの及び全く鰵の形を成しているものが見られる。写真(3)は胎児が母胎内で相当発育したもので胎児の腹部に卵が見られる。

抱卵せる雌魚の腹腔の両側には2個の袋があつて略々同数宛の卵が収められている。卵が発育して胎児が完全な鰵の形をなす迄この袋の中で成長する。

時には卵がこの袋の中で一様のクリーム状をなすものも見出される。その形状は恰かも2個

Table 8 卵に関する実験
Morphometric data of the egg and its oil content

試料番 Sample number	記号 Mark	親鰵の体重 (g) Body weight of shark A	卵重量 (g) Total weight of eggs B	卵重の体 重に対する割合 % B/A × 100	卵の個 数 Number of egg	卵1個の 重量 (g) Weight of an egg	卵の直径 (mm) Diameter of egg	卵の含油量 (%) Oil content of egg	胎児の全 長 (cm) Total length of embryo	備 考 Remark
143	I	3600	4.5	0.13	—	—	—	1.19		
145	II	4200	10	0.24	—	—	—	0.51		
129	III	10000	100	1.0	35	2.86	2~20	18.0		
127	IV	9500	700	7.4	28	25.0	25~38	18.0		
146	V	9800	1100	11.2	28	39.3	36~42	17.95		
126	VI	9500	1340	14.1	25	53.7	45	21.7		
128	VII	9800	1860	19.0	23	80.9	50	18.1		
132	VIII	13500	3040	22.5	34	89.4	55	18.3		
6	IX	10100	1340	13.3	18	74.5	60	18.0	5.3	
133	X	7000	1130	16.2	20	56.5	48~56	8.4	10.5	
130	—	9900	480	4.9	—	—	—	29.2		異常卵 Ab normal egg
131	—	7500	1180	15.7	—	—	—	17.0		無精卵 Unfer tilized egg

の黄色のソーセージのようである。故山本孝治氏はアブラザメでも同様の卵を観察し、これを無精卵であるといつた。又稀には鮭の精巢状を為すものもある。

試料としたユメザメの中、抱卵しているものについて親鮫の体重、卵の重量、卵重の体重に対する割合、卵の個数、卵1個当りの重量、卵の直径、卵の含油量及び胎児の全長を測定した。その結果を Table 8 に示

Table 9 卵油の性状
Characteristics of the egg oil

試料番号 Sample number	記号 Mark	比重 d_4^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不鹸化物(%) Unsaponifiable matter
143	I	—	—	—	39.55
145	II	—	—	—	49.12
129	III	0.9350	1.4720	134.0	29.31
127	IV	0.9355	1.4690	—	22.62
146	V	—	1.4767	150.3	22.82
126	VI	0.9285	1.4710	—	26.57
128	VII	0.9308	1.4716	160.1	27.05
132	VIII	0.9287	1.4720	173.5	24.81
6	IX	0.9266	1.4715	151.4	26.1
133	X	0.9216	1.4700	155.0	29.1
130		0.8979	1.4711	234.2	49.14
131		0.9341	1.4693	149.6	23.34

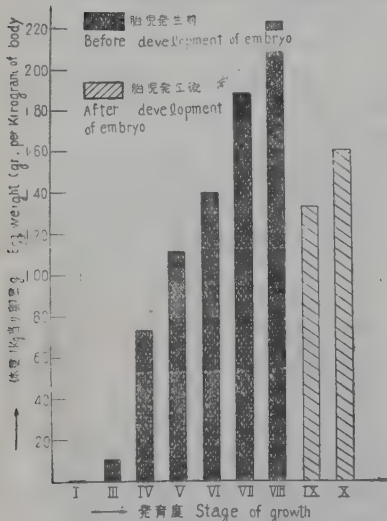


Fig. 9 卵及び胎児の発育度と体重1珎当りの卵重量の変化
Variation of egg weight per kilogram of body at stages of egg and embryo

す。以下の表の記号 (I ~ X) は X が最も成熟していることを、I が最も未熟なことを示している。発育度

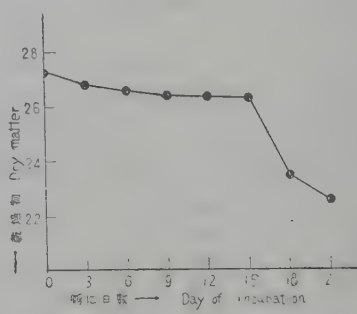


Fig. 10 鶏卵孵化時に於ける乾燥物の減少(松山)
Fluctuation in the oil contents of hen's egg during incubation period. (After MATSUYAMA, 1932)

は卵の直径から推定した。尙胎児の附着した IX, X は胎児の大きい方を發育の進んだものとした。

Table 8 の結果から發育と卵の重量の体重に対する割合との關係(%)を Fig. 9 に示す。

卵油はこれらの卵から各別にベンゾール、アルコールを用うる三元共沸法で採取した。

卵油の比重、屈折率、沃素価及び不飽和物含量を測定した結果を Table 9 に示す。

松山⁴⁾は鶏卵が孵化する際の卵の変化を研究し、Fig. 10, 11 のように 15 日頃(卵殻内に於て略々鳥の形を成す頃)より乾燥物及び油脂が急に減少することを報告している。

ユメザメについて卵の發育と卵油との關係を知る為に、

卵の發育度と体重 1 胚当りの卵油量との關係及び發育度

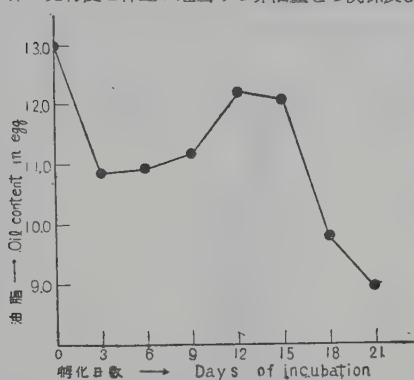


Fig. 11 鶏卵孵化時に於ける油脂の増減(松山)
Increase and decrease of oil at incubation
of hen's egg (MATSUYAMA)

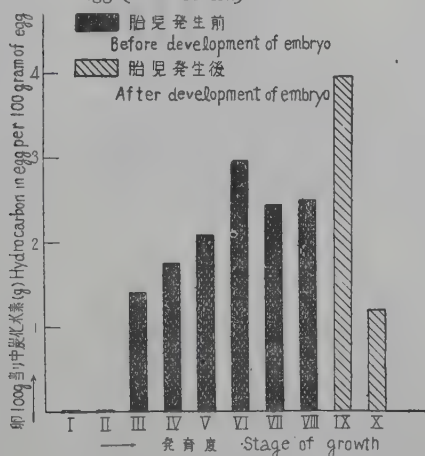


Fig. 14 卵及び胎児の發育度と卵 100 胚当りの
卵中の炭化水素量の変化

Variation of weight of hydrocarbon in egg oil
per 100 grams of egg in stage of growth of egg
and embryo

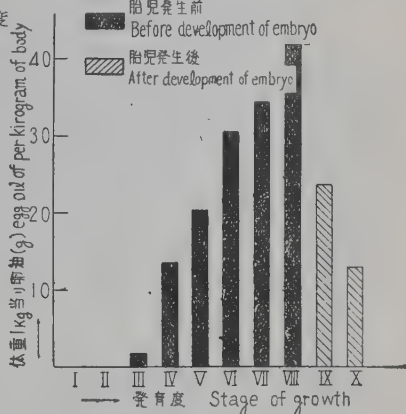


Fig. 12 卵及び胎児の發育度と体重 1 胚当りの
卵油量の変化

Variation of weight of egg oil per kilogram
of body in stage of growth of egg and
embryo

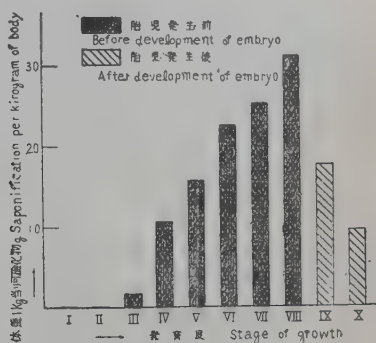


Fig. 13 卵及び胎児の發育度と体重 1 胚当りの
卵中の可飽和物量の変化

Variation of weight of saponifiable matter
in egg oil per kilogram of body in stage
of growth of egg and embryo

と体重1斤当りの卵油中の可鹼化物質との関係を検した。これらの結果を Fig. 12 及び 13 に示す。

区に見るように卵の發育と共に卵中に油が蓄積されて行き、胎児が発生する際に著量の油が消費されることは他の場合と同様である。

g) 卵油の不鹼化物及び炭化水素について

ユメザメの卵油から各別に不鹼化物をとり、その屈折率、沃素価、炭化水素含量及び炭化水素の屈折率を測定した結果を Table 10 に示す。

Table 10 卵油不鹼化物の性状
Characteristics of unsaponifiable matter of the egg oil

試料番号 Sample number	記号 Mark	不 鹼 化 物 Unsaponifiable matter			炭化水素の屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
		屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	炭化水素含量(%) Hydrocarbon content	
143	I	—	—	14.15	—
145	II	—	—	16.67	—
129	III	1.4862	182.5	26.03	—
127	IV	—	215.1	42.17	1.4880
146	V	1.4832	—	51.14	1.4880
126	VI	—	220.5	50.85	1.4880
128	VII	1.4855	250.8	49.55	1.4880
132	VIII	1.4840	253.6	54.37	1.4880
6	K	1.4800	255.7	54.1	1.4845
133	X	1.4825	243.9	48.41	1.4880
130		1.4870	303.1	78.68	1.4820
131		1.4830	212.8	41.80	1.4880

Table 11 卵油中の炭化水素
Hydrocarbon content in the egg oil and the weight ratios

試料番号 Sample number	記号 Mark	卵油中の 炭化水素(%) Hydrocarbon in egg oil	全卵中の 炭化水素量(g) Weight of hydrocarbon in egg oil	鰻魚の体重1斤 当りの卵中炭化水 素(g)Hydrocar- bon per kg of mother's body	卵 100g 当りの 炭化水素(g) Hydrocarbon per 100g of egg
143	I	5.6	+	+	+
145	II	8.19	+	+	+
129	III	7.78	1.4	0.14	1.4
127	IV	9.74	12.3	1.29	1.75
146	V	11.67	23.0	2.35	2.09
126	VI	13.75	40.0	4.21	2.98
128	VII	13.51	45.5	4.64	2.44
132	VIII	13.65	76.2	5.65	2.5
6	K	14.1	53.0	5.24	3.96
133	X	14.2	13.5	1.93	1.2
130		39.09	54.7	5.53	11.4
131		9.9	19.9	2.65	1.69

卵中の炭化水素はその屈折率より肝油中の炭化水素と同様大部分 squalene より成ると思われる。不鹼化物中の炭化水素含量から卵油中、卵中及び体重1珎当りの卵中の炭化水素量を算出した結果を Table 11 に示す。

卵重 100 珎当りの卵中の炭化水素量と卵の發育との關係を Fig. 14 に示す。

図に見るように胎児が発生すると急に炭化水素が減少する。更に体重1珎当りの卵中の炭化水素量と卵の發育との關係を Fig. 15 に示す。

Fig. 15 では發育と共に体重1珎当りの炭化水素が増加することを示す。前図と同様に胎児が発生すると急に炭化水素が減少する。

これらのことは鰻卵の油量及び鰻卵の油量の場合と同様である。

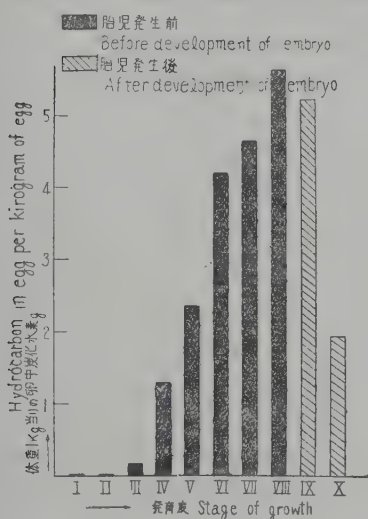


Fig. 15 卵及び胎児の發育度と体重1珎当りの卵中炭化水素量の変化

Variation of weight of hydrocarbon in egg oil per kilogram of body at stages of growth of egg and embryo

前述の如く白鼠に於て著しい毒性を示す squalene は深海鰻類の体内に於ては重要なエネルギー源として卵の發育、胎児の形成に重要な役割をなしているらしいこと及び胎児の發生と共に炭化水素が減少することは極めて興味深い問題である。但し卵が大きくなつてゆく際に卵の中に炭化水素が増すのは、親の鰻から移行するものか或は卵中で合成されるものかについては不明である。

摘 要

ユメザメに於ける魚体及び卵の調査を行い、炭化水素の消長に就て検討し次のことを知つた。

1. ユメザメの肝臓重量は体重に対し約 22% である。
2. 肝臓、卵及び脾臓は油が多いが、肉及びその他の内臓は含油量が非常に少い。
3. 肝臓中の含油量は 75~87% である。
4. 肝油中の炭化水素は大部分 squalene である。
5. 肝油中の炭化水素含量は個体差が大きく、最高 77.3%、最低 22.8% であつた。雄鰻の肝油は雌魚の肝油に比して炭化水素含量が高い。
6. 体重1珎当りの肝臓中の炭化水素量は雌に於ては略々一定であるが、雄では個体差が極めて大きい。
7. 体重1珎当りの卵中の油、不鹼化物及び炭化水素は卵の發育に伴つて増加し、胎児の發生と共に減少する。
8. ユメザメ肝油中の炭化水素含量と肝油の比重、屈折率及び不鹼化物含量との關係は、次に示すような式で表わされる。
 - a) 炭化水素含量を x 、比重 (d_4^{15}) を t_1 とすれば両者の關係は次式で表わされる。

$$x = 1500.55 - 1650t_1 \quad \text{..... (I)}$$
 - b) 炭化水素含量を x 、屈折率 (n_D^{40}) を t_2 とすれば両者の關係は次式で表わされる。

$$x = 3571.43t_2 - 5216.8 \quad \text{..... (II)}$$
 - c) 炭化水素含量を x 、不鹼化物含量を t_3 とすれば両者の關係は次式で表わされる。

$$x = 1.117t_3 - 18.97 \quad \text{..... (III)}$$

本稿を終るに当り鮫の分類につき御教示を賜わつた阿部宗明博士及び試料の採集に御援助を賜わつた本研究所漁具漁法部高山部長及び蒼陽丸今村船長並びに乗員各位に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) ANDRE, CANAL: Bull. Soc., 45, 498 (1929), Bull. Soc., 45, 511 (1929).
- 2) 東, 金子, 杉井: 本誌 18, 397 (1953).
- 3) 桜井, 増原: 食糧研究所報告 7, 107 (1952).
- 4) 松 山: 農化 8, 775 (1932).

深海産鯨類肝油の利用に関する研究-V.

ヘラツノザメ類 *Deania* spp に於て

る炭化水素の消長について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎

(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks-V.

Hydrocarbon Contents in "Heratsunozame", *Deania* spp.

Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO, and Kisaburo SUGI

Of a series of our reports dealing with hydrocarbon contents of deep sea sharks the present work is concerned to that of "heratsunozame", *Deania* including at least two different species of which taxonomical identification has not been available.

On the basis of morphometric data of about forty samples used for the study (Table 1) an average weight of the liver has been computed at 21.45 per cent of the body for the male fish, and 19 per cent of the female body (Figs 1~2). The liver contains oil for 75~91 per cent (Table 2 and Fig. 3). Properties of the liver oil and unsaponifiable matters in the oil are shown in Tables 3 and 4 respectively. The refractive index indicated that hydrocarbon in the liver oil of *Deania* spp. is mainly constituted of squalene (Table 5). When compared the liver oil from different sexes, the hydrocarbon content in the oil was found higher with the male than with the female, but this difference is not so great as the case of "yumezame", *Centroscymnus owstoni* (Fig. 5).

The relation of specific gravity and the hydrocarbon content of the liver oil is expressed by an equation

$$x = 1685.43 - 1263t_1 \dots\dots\dots (I)$$

where x is the hydrocarbon content of the liver oil,

and t_1 , specific gravity (d_4^{15}) of the liver oil (Fig. 6).

Judging from the relation of refractive index and the hydrocarbon content of the liver oil shown in Fig. 7, we are in the opinion that *Deania* under the study consisted at least of two species. One of them, group A, was caught inside of the Tokyo Bay in December 1952 and following January, while the other, group B, was from the Sagami Bay and Kaneda Bay, Kanagawa prefecture, in February 1950 and April 1951. The relations of refractive index and the hydrocarbon content for group A marked with open circle and for group B with dot (Fig. 7) is indicated by the following equations respectively:

$$x = 3690t_2' - 5400 \dots\dots\dots (II)$$

$$x = 3900t_2' - 5684.34 \dots\dots\dots (III)$$

where t_2' is refractive index (n_D^{40}) of the liver oil.

The relation between the hydrocarbon content and unsaponifiable matter content of the liver oil is

$$x = 0.9313t_3 - 11.86 \dots \dots \dots (N)$$

where t_3 is unsaponifiable matter content of the liver oil (%) (Fig. 8).

As a result of investigation of the egg and embryo at different stages of the development, lipids and hydrocarbon in the egg were found to increase as it grows, while they were likely consumed with the growth of the embryo like in case of *Centroscyrmnus* (Tables 7~10, and Figs. 10~13.).

I 緒 言

著者等は第IV報¹⁾に於てユメザメ *Centroscyrmnus owstoni* GARMAN に於ける炭化水素の消長に就て報告したが、本報に於てはヘラツノザメ *Deania* spp. に於ける炭化水素の消長に関する研究の結果を報告する。

II 実 験 の 部

1) 試料

本研究に用いたヘラツノザメは当研究所漁具漁法部の深海延縄試験で東京湾、相模湾及び駿河湾で漁獲されたものと及び神奈川県大磯町の飯田金太郎氏より購入したものである。ヘラツノザメ *Deania* spp. は千葉県以南の太平洋沿岸の水深 400~700 m の海底で延縄で漁獲される。ヘラツノザメは横口目、建椎亜目、ツノザメ科、ヘラツノザメ属に属し、その分類上の特徴は扁平な頭部にある。その為地方によつてはナガブタマ、ハナナガ等と云う。ヘラツノザメ属は数種あるが、それらの分類が未だ充分には明かにされていないので、本研究のヘラツノザメはこれ等数種のものが混つているように思われる。

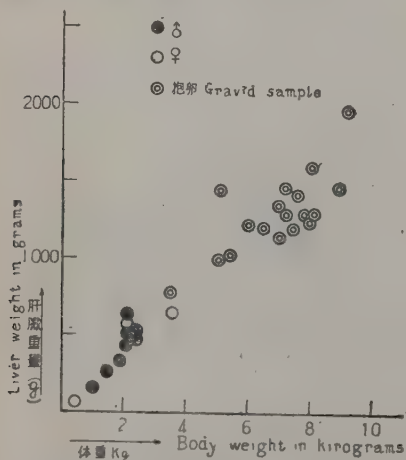


Fig 1 体重と肝臓重量との関係
Weight relation between the body and liver

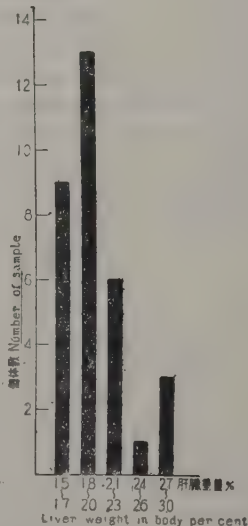


Fig. 2 肝臓重量の体重に対する
百分比別の個体数
Number of the samples sorted
by weight ratio of the liver to
the body.

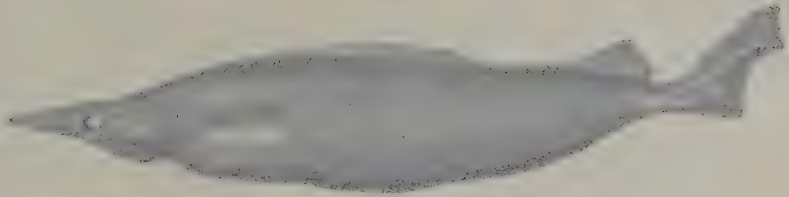


写真 1. ヘラツノザメ *Deania* spp. 大磯産
Heratsuno-zame at Oiso Kanagama pref.

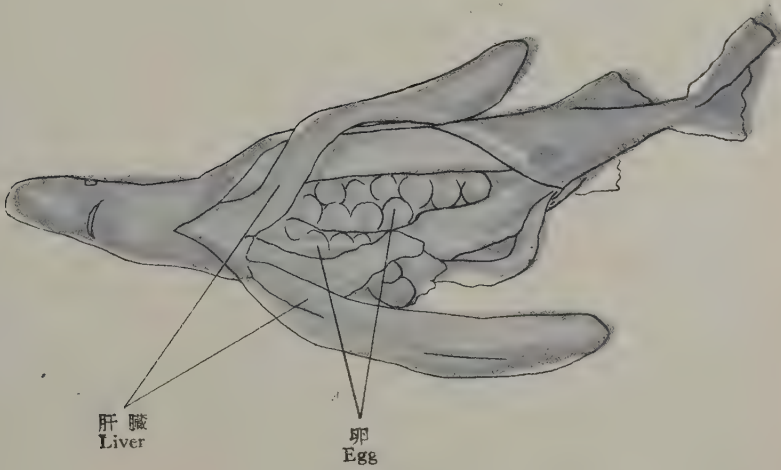


写真 2. ヘラツノザメ *Deania* spp. 大磯産
Heratsuno-zame at Oiso Kanagama pref.

Table 1. 試料の漁獲日、漁場及び魚体記録
List of the samples with morphometric data

試料番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁場 Fished area	体長 (cm) Body length	体重(g) Body weight	肝臓重量 (g) Liver weight	体重に対する肝臓の割合 (%) B/A × 100	卵重量 (g) Egg weight	体重に対する卵重の割合 (%) C/A × 100	卵の数 Number of egg	卵1個の重量(g) Weight of an egg	備考 Remarks
1	♀	10/2/1950	相模湾 Sagami Bay	77	3500	780	22.3	—	—	—	—	
2	♀	"	"	92	5400	1200	22.2	—	—	—	—	
12	♀	12/4/1950	"	48	520	85	16.4	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
19	♀	1/24/1951	"	39	300	40	13.4	—	—	—	—	
31	♀	1/26/1951	"	99	9200	1950	21.2	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
32	♀	"	"	70	2750	400	14.5	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損
33	♀	"	"	99	7200	1460	20.3	—	—	—	—	
34	♀	"	"	90	3500	660	18.8	—	—	—	—	
40	♀	1/28/1951	"	73	4800	540	—	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
41	♂	"	"	71	2100	430	20.4	—	—	—	—	
42	♂	"	"	53	1000	170	17.0	—	—	—	—	
43	♂	"	"	69	2100	620	29.5	—	—	—	—	
50	♂	1/29/1951	"	69	2300	490	21.2	—	—	—	—	
59	♂	1/30/1951	"	70	2400	460	19.2	—	—	—	—	
60	♂	"	"	71	2400	530	22.0	—	—	—	—	
65	♂	"	"	65	1500	270	18.0	—	—	—	—	
66	♂	"	"	65	1950	330	16.9	—	—	—	—	
72	♀	"	"	74	2100	570	27.2	—	—	—	—	
74	♂	"	"	72	2200	440	20.0	—	—	—	—	
75	♀	2/9/1951	金田湾 Kaneda Bay	97	6500	1200	18.5	—	—	—	—	
77	♀	"	"	95	7800	1300	16.7	—	—	—	—	
78	♀	"	"	90	8000	1600	20.0	—	—	—	—	
79	♀	"	"	95	7000	1350	19.3	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
80	♀	"	"	99	8200	1100	13.4	—	—	—	—	
117	♀	4/28/1951	相模湾 Sagami Bay	94	6000	1220	20.4	—	—	—	—	
135	♂	12/17/1952	東京湾 Tokyo Bay	58	1200	200	16.7	—	—	—	—	{ 肝臓一部破損 Liver partly damaged
136	♀	"	"	89	7600	1420	18.7	1200	15.8	20	60	
137	♀	"	"	105	8900	1450	16.3	1500	16.9	18	83.4	{ 体長 4.5 cm の胎児付 Embryo (4.5 cm long)
138	♀	"	"	100	7400	1200	16.2	1000	13.5	16	62.5	{ 体長 6 cm の胎児付 Embryo (6 cm long)
139	♀	"	"	102	7000	1150	16.5	1150	16.4	15	76.7	
140	♀	"	"	105	8000	1250	15.7	1700	21.3	20	85	{ 体長 6.5 cm の胎児付 Embryo (6.5 cm long)
141	♀	"	"	100	8100	1300	16.0	1600	19.8	21	76.2	
142	♀	"	"	100	7200	1300	18.0	720	10.0	12	60	{ 体長 5 cm の胎児付 Embryo (5 cm long)
144	♀	"	"	90	5000	1000	20.0	40	0.8	—	—	{ 卵巣 Immature ovary
147	♀	"	"	100	5150	1460	27.2	120	2.3	15	8	
151	♂	1/19/1953	"	71	2140	510	23.8	—	—	—	—	
152	♂	"	"	73	2150	520	24.2	—	—	—	—	

ii) 実験結果及び考察

a) 魚体について

供試ヘラツノザメに就て、夫々体長、体重、肝臓重量及び抱卵せるものに就ては卵の重量を測定した。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 より体重と肝臓重量との関係を図示すれば、Fig. 1, 2 のようになる。

肝臓は乳白色の細長い二葉で、その重量は平均して体重の 19.35 % であるが、雄は 21.45 %, 雌は 19.00 % であった。卵は 1 尾当りの抱卵数約 20 個認められ、1 個当りの重量は最大のもので 85 g あつた。

b) 肝臓の含油量について

供試ヘラツノザメの肝臓をとり各別に煎取法で肝油を採取した。煎取残渣をエーテルで抽出しその抽出油と煎取油との和を肝臓重量で除して 100 倍した値を含油量とした。この結果を Table. 2, Fig. 3 に示す。

Table 2. 肝 臓 中 含 油 量
Oil content in the liver

試料番号 Sample number	含油量 % Oil content	試料番号 Sample number	含油量 % Oil content	試料番号 Sample number	含油量 % Oil content
1	77.3	59	87.0	136	83.5
2	80.0	60	80.0	137	86.1
12	80.7	65	81.7	138	89.2
19	87.5	66	81.5	139	87.0
31	75.0	72	79.5	140	84.6
32	83.7	74	79.6	141	85.9
33	75.7	75	75.5	142	84.9
34	84.7	77	80.4	144	86.5
40	—	78	79.2	147	85.7
41	83.8	79	79.5	151	—
42	79.5	80	80.4	152	—
43	75.0	117	84.9		
50	84.2	135	82.8		

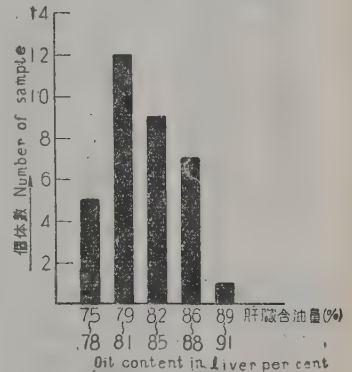


Fig. 3 肝臓の含油量別の個体数
Number of the samples sorted by the liver oil content.

Table 2, Fig. 3 に見る通り、肝臓中の含油量は大部分 79~81 % である。

c) 肝油の性状について

ヘラツノザメ肝油はユメザメ肝油と同様淡黄色の透明な液体で普通の魚油のような腥臭が殆ど無い。

試料とした鰲の肝油を各別に比重、屈折率、沃素価及び不飽和化合物含量を測定した。その結果を Table 3 に示す。

これらの肝油はいずれも squalene を多く含むから屈折率、沃素価及び不飽和化合物含量は高く、比重は低い。

d) 肝油中の不飽和化合物及び炭化水素について

ヘラツノザメ肝油から不飽和化合物をとり、その屈折率、沃素価及び炭化水素含量を測定した。その結果を Table 4 に示す。

炭化水素の定量は第Ⅱ報²⁾に於て報告した著者等の方法による。

かくして得た炭化水素の屈折率を測定した結果を Table 5 に示す。

Table 5 に見るようにヘラツノザメ肝油の炭化水素の屈折率(40°C)は 1.4795~1.4869 の範囲にありこれらの値は squalene の屈折率 (40°C) 1.4895 に近く大部分は squalene より成ることを思わしめる。

次に Table 1~4 の結果から 個体別に肝臓中の炭化水素量、体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量及び肝

Table 3. 肝油の性状
Characteristics of the liver oil

試料番号	比重 d_4^{15}	屈折率 n_D^{20}	沃素価	不鹼化物 含量(%)	試料番号	比重 d_4^{15}	屈折率 n_D^{20}	沃素価	不鹼化物 含量(%)
Sample number	Specific gravity	Refractive index	Iodine number	Unsap. matter content	Sample number	Specific gravity	Refractive index	Iodine number	Unsap. matter content
1	0.8832	1.4715	232.2	55.3	75	0.8851	1.4709	212.2	52.12
2	0.8814	1.4706	216.3	48.7	77	0.8872	1.4698	201.7	44.69
12	0.8865	1.4697	200.0	44.1	78	0.8900	1.4676	199.8	42.55
19	0.8815	1.4707	224.0	55.04	79	0.8880	1.4685	185.3	46.24
31	0.8916	1.4682	167.8	45.12	80	0.8880	1.4680	200.9	49.42
32	0.8782	1.4740	246.0	62.56	117	0.8873	1.4705	187.4	53.02
33	0.8855	1.4687	187.5	50.13	135	0.8675	1.4840	256.7	84.80
34	0.8833	1.4705	201.4	52.93	136	0.8943	1.4710	164.8	45.9
40	0.8796	1.4717	223.7	61.0	137	0.8977	1.4685	132.6	44.8
41	0.8797	1.4691	201.2	58.1	138	0.8883	1.4711	173.5	48.15
42	0.8777	1.4722	229.3	62.93	139	0.8880	1.4720	166.4	49.25
43	0.8856	1.4700	202.1	58.17	140	0.8887	1.4710	161.0	50.87
50	0.8801	1.4716	226.8	58.17	141	0.8894	1.4700	146.7	45.98
59	0.8729	1.4710	218.1	59.3	142	0.8861	1.4738	186.2	51.07
60	0.8830	1.4691	197.9	53.47	144	0.8889	1.4728	184.6	46.75
65	0.8844	1.4698	203.8	52.2	147	0.8898	1.4700	164.4	45.25
66	0.8813	1.4719	218.4	56.5	151	0.8797	1.4740	202.5	59.73
72	0.8854	1.4701	209.1	46.37	152	0.8784	1.4749	233.2	64.14
74	0.8815	1.4700	214.6	55.97					

Table 4. 肝油の不鹼化物の性状
Characteristics of unsaponifiable matter in the liver oil.

試料番号	不 鹼 化 物 Unsaaponifiable matter			肝油中の 炭化水素 含量(%)	試料番号	不 鹼 化 物 Unsaaponifiable matter			肝油中の 炭化水素 含量(%)
Sample number	屈折率 n_D^{20} Refractive index	沃素価 Iodine number	炭化水素 含量(%) Hydrocar- bon cont.	Hydrocar- bon cont. in liver oil	Sample number	屈折率 n_D^{20} Refractive index	沃素価 Iodine number	炭化水素 含量(%) Hydrocar- bon cont.	Hydrocar- bon cont. in liver oil
1	1.4790	263.5	76.73	42.4	75	1.4793	305.0	70.84	36.9
2	1.4765	249.0	72.76	35.4	77	1.4775	289.0	70.73	31.72
12	1.4785	301.2	77.57	34.2	78	1.4760	281.8	58.0	24.9
19	1.4809	325.5	76.13	41.9	79	1.4772	283.0	69.65	32.2
31	1.4779	260.0	57.63	26.0	80	1.4760	286.0	66.38	32.8
32	1.4820	336.3	84.95	53.1	117	1.4744	259.5	72.40	38.4
33	1.4780	311.0	70.97	35.57	135	1.4800	—	90.88	77.07
34	1.4800	337.5	77.4	40.95	136	1.4780	—	57.23	26.35
40	1.4790	313.8	76.96	46.92	137	1.4750	—	50.13	22.53
41	1.4780	286.3	74.88	42.9	138	1.4795	—	65.18	22.97
42	1.4804	314.6	82.25	51.8	139	1.4790	—	63.77	31.57
43	1.4789	283.0	73.01	42.33	140	1.4760	—	55.52	28.30
50	1.4802	309.7	78.76	45.8	141	1.4765	—	53.84	25.06
59	1.4790	303.6	75.98	50.03	142	1.4819	—	73.83	37.89
60	1.4786	293.3	73.02	39.06	144	1.4820	—	72.54	33.93
65	1.4798	308.9	75.9	39.6	147	1.4780	—	60.42	27.49
66	1.4809	315.0	75.0	42.36	151	1.4819	—	54.41	33.01
72	1.4790	309.5	73.17	33.9	152	1.4807	—	72.35	46.95
74	1.4700	290.8	68.73	38.48					

隣 1 kg 中の炭化水素量を夫々算出し、結果を Table. 6 に示す。

Table. 6 の結果から雌雄肝油中の炭化水素量を比較した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 に見るように雌雄に較べて肝油中の炭化水素含量が大きい傾向がある。然しユメザメ程の差はない。Table. 6 の結果から、体重と体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量との関係を Fig. 5 示す。

Table 5. 肝油中の炭化水素の屈折率
Refractive index of hydrocarbon in the liver oil.

試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index
1	1.4835	42	1.4858	77	1.4830	140	1.4880
2	1.4835	43	1.4830	78	1.4830	141	1.4870
12	1.4850	50	1.4860	79	1.4830	142	1.4870
19	—	59	1.4864	80	1.4845	144	1.4880
31	—	60	1.4835	117	1.4795	147	1.4870
32	1.4840	65	1.4849	135	1.4880	151	1.4875
33	1.4830	66	1.4845	136	1.4880	152	1.4880
34	1.4850	72	1.4850	137	1.4883		
40	1.4861	74	1.4850	138	1.4880		
41	1.4830	75	1.4833	139	1.4889		

Table 6. 肝油中の炭化水素量
Hydrocarbon content in the liver oil.

試料番号 Sample number	重 量—(g)—Weight			試料番号 Sample number	重 量—(g)—Weight		
	総 量 Total	体重 1kg当 り Per kg. of body	肝臓 1kg当 り Per kg. of liver		総 量 Total	体重 1kg当 り Per kg. of body	肝臓 1kg当 り Per kg. of liver
1	256	73	328	75	334	51	279
2	340	63	283	77	331	42	254
12	23	45	276	78	315	39	197
19	—	—	—	79	346	49	256
31	360	41	195	80	—	—	—
32	—	—	—	117	398	66	326
33	393	55	270	135	—	—	—
34	229	65	347	136	313	41	220
40	—	—	—	137	281	32	194
41	155	74	360	138	246	33	205
42	70	70	411	139	316	45	275
43	197	94	318	140	299	37	240
50	189	82	386	141	280	35	216
59	160	75	391	142	418	58	322
60	166	69	313	144	293	59	331
65	87	58	324	147	344	67	236
66	114	58	345	151	—	—	—
72	154	73	269	152	—	—	—
74	135	61	306				

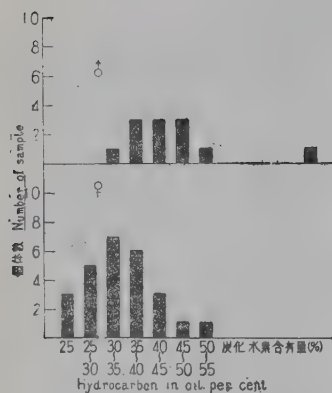


Fig. 4 肝油中の炭化水素含量と個体数
Number of the samples sorted by hydrocarbon content in the liver oil.

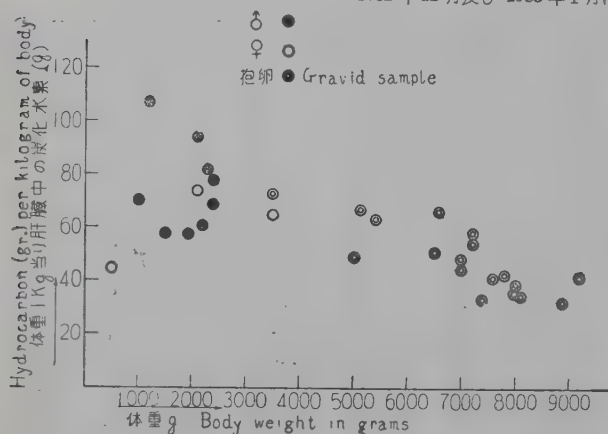


Fig. 5 体重と体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素との関係
Relation between body weight and hydrocarbon in liver per kilogram of body.

今 A 群, B 群の各肝油より得た炭化水素の屈折率を夫々平均すると A 群では 1.4878, B 群では 1.4840 で明かに炭化水素自体も A 群の方が高いが, 肝油の屈折率の筈から考えると炭化水素のみならず, 他の脂肪酸等の屈折率も A 群の方が高いことになる。屈折率の場合は 2 群の差が見出されたが比重の場合と次に述べる不燐化物の場合はこれら 2 群の差は認められなかった。

Fig. 5 に見るように, 雌に於ては大型となるに従つて体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量は漸減の傾向が見られる。雄では体重の差はユメザメと同様に小さく体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量も個体差が大きい, ユメザメには及ばない。

前述の如くヘラツノザメに数種ある故かも知れない。

Table 1~4 の結果からユメザメの場合と同様にヘラツノザメについて肝油中の炭化水素含量と肝油の比重との関係, 肝油中の炭化水素含量と肝油の屈折率との関係及び肝油中の炭化水素含量と肝油中の不燐化物含量との関係を Fig. 6~8 に夫々示す。

Fig. 6 に於て炭化水素含量を x , 比重(d_4^{15})を t_1 とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x = 1685.43 - 1863t_1 \dots (I)$$

Fig. 7 に於て肝油の屈折率(n_D^{20})と炭化水素含量との関係を見ると, 著者等の取あつたヘラツノザメに於ては屈折率と炭化水素含量との関係の異なる 2 群があるようである。即ち図中の白点は Table 1 に於ける試料番号 135~152 の 12 例で 1952 年 12 月及び 1953 年 1 月に千葉県館山港外の深所で漁獲

したもので, これを A 群とする。黒点は Table 1 に於ける 1~117 の 25 例で A 群以外の地点で漁獲されたもので, これを B 群とする。A 群及び B 群より夫々の回帰直線を引けば図に示すような平行した二線が得られ, 2 群が種類の異つたヘラツノザメの群であることを思ひしめる。この事実はヘラツノザメ属に数種あるという説を裏書きすることではあるまいか。試みに A, B 2 群の回帰直線から両群の屈折率の差を求めると 0.0038 であつて A 群が B 群よりも高い。

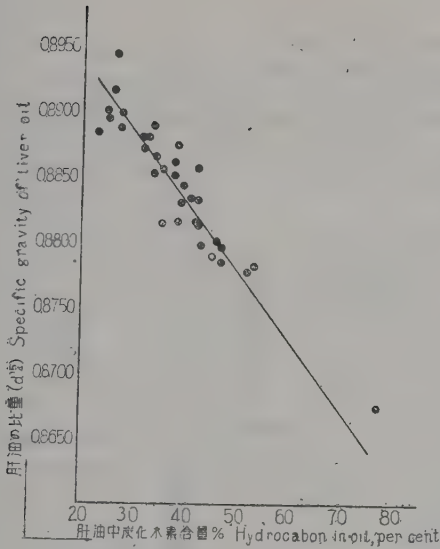


Fig. 6 肝油の比重と炭化水素含量との関係
Relation between specific gravity of liver oil and hydrocarbon content in the oil.

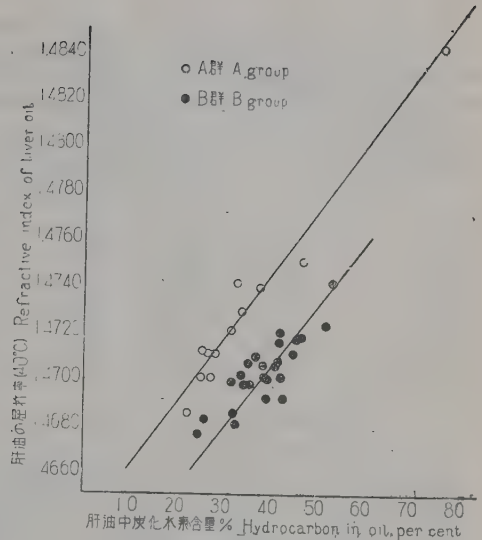


Fig. 7 肝油の屈折率と炭化水素含量との関係
Relation between refractive index of liver oil and hydrocarbon content in the oil.

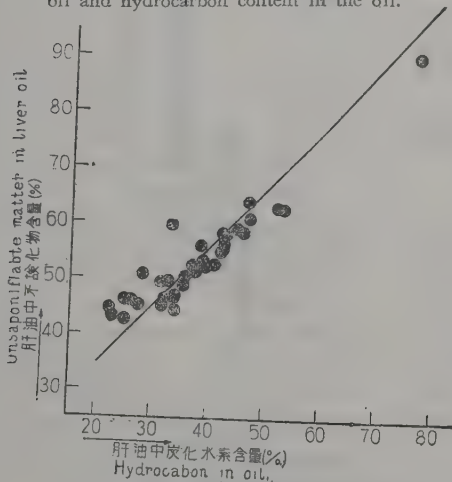


Fig. 8 肝の油不鹸化物含量と炭化水素含量との関係
Relation between unsaponifiable matter content in liver oil and hydrocarbon in the oil.

A 群に於て炭化水素含量を x , 屈折率 (n_D^{40}) を t_2 とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x = 2690t_2 - 5400 \dots\dots\dots (I)$$

B 群に於て炭化水素含量を x , 屈折率 (n_D^{40}) を t_2' とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x = 3900t_2' - 5684.34 \dots\dots\dots (II)$$

Fig. 8 に於て炭化水素含量を x , 不鹸化物含量を t_3 とすれば両者の関係は次式で表わされる。

$$x = 0.9313t_3 - 11.88 \dots\dots\dots (IV)$$

c) 卵及び卵油について

試料としたヘラツノザメについて、親鯨の体重、卵の重量、体重 1 kg 当りの卵重量、卵の個数、卵 1 kg 当りの重量、卵の直径、卵の含油量及び胎児を測定した。その結果を Table 7 に示す。

これらの試料を发育度により 4 つの群に分けた。即ち a, b を

夫々 I, II とし, c~e を III, f~i を IV とした。

I, II は未熟卵で III は熟卵, IV は胎児の附着した卵である。

Table 7 の結果から I, II, III 及び IV に於ける发育度と体重 1 kg 当りの卵重量との関係を Fig. 9 に示す。

卵油はこれらの卵から各別にベンゼール, アルコールを用いる三元共沸法で採取した。

卵油の比重, 屈折率, 炭素価及び不鹸化物含量を測定した結果を Table 8 に示す。

Table 7. 卵に関する実験
Morphometric data of the egg and its oil content

試料番号 Sample number	記号 Mark	親魚体重 (kg) Weight of mother's body	卵重量(g) Weight of egg	体重 1 kg 当りの卵 重(g) Egg weight per kg. of body	卵の個数 Number of egg	卵 1 個の り重量(g) Weight of one egg	卵の直径 (cm) Diameter of egg	卵の含油量 (%) Oil content of egg	胎児の体長 (cm) Body length of embryo
144	I a	5.0	40	8	—	—	—	0.69	—
147	II b	5.15	120	23	15	8	2.0	12.44	—
139	III c	7.0	1150	164	15	76.6	4.5	27.9	—
136		7.6	1200	158	20	60.0	4.8~5.5	35.94	—
141		8.1	1600	198	21	76.2	5.0	19.26	—
137	IV f	8.9	1500	169	18	83.3	5.0	20.5	4.5
142		7.2	720	100	12	60.0	4.0	25.43	5.0
138		7.4	1000	135	16	62.5	5.5	19.23	6.0
140		8.0	1700	213	20	85.0	5.0	13.13	6.5

Table 8. 卵油の性状
Characteristics of the egg oil

試料番号 Sample number	記号 Mark	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不飽和物(%) Unsaponifiable matter
144	I	1.4762	150.6	35.8
147	II	1.4740	153.7	32.44
136	III	1.4740	125.9	24.77
139		~1.4767	~150.1	~29.45
141				
137	IV	1.4710	118.2	23.05
138		~1.4771	~151.4	~28.72
140				
142				

Table 9. 卵油の不飽和物の性状
Characteristics of unsaponifiable matter in the egg oil.

試料番号 Sample number	記号 Mark	不飽和物 Unsaponifiable matter		炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
		屈折率 n_D^{40} Refractive index	炭化水素 含量(%) Hydrocarbon content	
144	I	1.4340	39.8	—
147	II	1.4613	51.6	—
136	III	1.4600	44.78	1.4880
139		~1.4827	~75.91	
141				
137	IV	1.4600	34.97	1.4862
138		~1.4624	~63.84	~1.4820
140				
142				

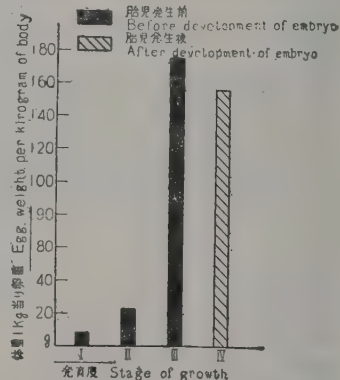


Fig. 9 卵及び胎児の発育度と体重 1 kg 当りの卵重量の変化
Variation of egg weight per kilogram of body at growing stages of egg and embryo

卵の発育と卵油との関係を知る為に、卵の発育度と体重 1 kg 当りの卵油量との関係を検した。その結果を Fig. 10 に示す。図に見るように卵の発育と共に、卵中に油が蓄積されて行き胎児が発生する際に著量の油が消費されることが判る。

f) 卵油の不飽和物及び炭化水素について

エ
ヘラツノザメの卵油から各別に不飽和物

をとりその屈折率、沃素価、炭化水素含量及び炭化水素の屈折率を測定した結果を Table 9 に示す。

卵中の炭化水素はその屈折率より肝油中の炭化水素と同様大部分 squalene より成ると思われる。この炭化水素含量から卵油、卵及び体重 1 kg 当りの卵中の炭化水素量を算出した結果を Table 10 に示す。

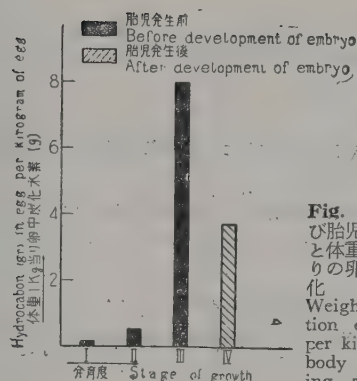


Fig. 10 卵及び胎児の發育度と体重 1 kg 当りの卵油量の变化
Weight variation of egg oil per kilogram of body at growing stages of egg and embryo

卵 100 g 当りの卵中の炭化水素と卵の發育との關係を Fig. 11 に、体重 1 kg 当りの卵中の炭化水素と卵の發育度との關係を Fig. 12 に示す。

両図共に發育に伴つて炭化水素が増加し胎児が発生すると急に減少する。これらのことはユメザメの場合と同様である。

Table 10. 卵に関する資料と卵中の炭化水素
Weight ratio of the egg and its oil content and hydrocarbon.

記号 Mark	親の体重 (平均)(g) Weight of mother's body (average)	卵重量 (平均)(g) Weight of egg (average)	体重に対する卵重量 (%) Egg wt. to Body wt.	含油量 (%) Oil content in egg	卵油重量 (平均) g. Weight of egg oil (average)	卵中の炭化水素量 (平均) g Weight of hydrocarbon	体重 1 kg 当りの卵中の炭化水素 g Hydrocarbon in egg per kg of body	卵 100 g 当り炭化水素 (g) Hydrocarbon in egg per 100 g of egg	体重 1 kg 当り卵油量 (g) Egg oil per kg of body
I	5000	40	0.8	0.89	3.6	0.5	0.1	1.25	0.72
II	5150	120	2.3	12.44	15	2.7	0.52	2.25	2.92
III	7600	1320	17.4	26.7	351	60.7	8.0	4.60	46.2
IV	7900	1230	15.6	18.5	227	28.8	3.65	2.34	27.8

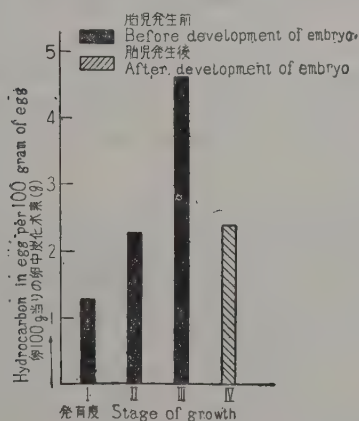


Fig. 11 卵及び胎児の發育度と卵 100 g 当りの卵中の炭化水素量の変化
Weight variation of hydrocarbon in egg oil per 100 gram of egg at growing stages of egg and embryo

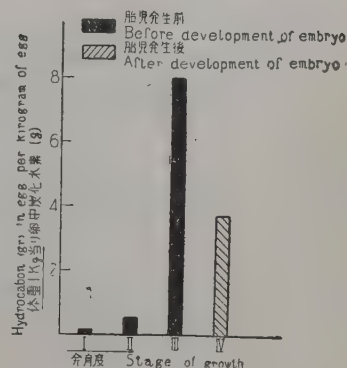


Fig. 12 卵及び胎児の發育度と体重 1 kg 当りの卵中炭化水素量の変化
Weight variation of hydrocarbon in egg oil per kilogram of body at growing stages of egg and embryo.

摘 要

ヘラツノザメ類に就き魚体の測定を行い炭化水素の消長に就て検討し次のことを知った。

1. ヘラツノザメ類の肝臓は体重に対し約 19.4% である。

2. 肝臓中の含油量は 75~87% である。

3. 肝油中の炭化水素含量は個体差が大きく最高 77.1%, 最低 22.5% であつた。雄鯨の肝油は雌鯨の肝油に比して含量が高い。

4. 体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量は雌に於ては体重の増加と共に減少する傾向がある。雄では体重の差はユメザメと同様に小さく体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量も個体差が大きいがユメザメには及ばない。

5. 卵中の油及び炭化水素は卵の發育に伴つて増加し胎児の發生と共に減少する。

6. ヘラツノザメ類肝油中の炭化水素含量と比重、屈折率及び不飽和物含量との關係は次に示すような式で表わされる。

a) 炭化水素含量を x , 比重 (d_{40}^{10}) を t_1 とすれば兩者の關係は次式で表わされる。

$$x = 1635.4 - 1863t_1 \dots\dots\dots (I)$$

b) 屈折率と炭化水素含量との關係から供試ヘラツノザメに 2 群があるらしいことが判つた。両群 A, B は炭化水素含量を x , 屈折率 (n_D^{15}) を t_2, t_2' とすれば夫々次式で表われされる。

$$A \text{ 群 } x = 3690t_2 - 5400 \dots\dots\dots (II)$$

$$B \text{ 群 } x = 3900t_2' - 5684.34 \dots\dots\dots (III)$$

c) 炭化水素含量を x , 不飽和物含量を t_3 とすれば兩者の關係は次式で表わされる。

$$x = 0.9313t_3 - 11.86 \dots\dots\dots (IV)$$

本稿を終るに当り鯨の分類につき御教示を賜つた阿部宗明博士及び適切な御助言を賜つた本研究所源生所長、試料の採集に御援助を賜つた本研究所漁具漁法部高山部長及び富岡丸今村船長、富岡丸小山船長並びに乗員各位に厚く謝意を表する。

文 献

1) 東, 金子, 杉井: 本誌, 本号 836~850

2) 同 上: 本誌, 18, 397 (1953).

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—VI.

アイザメ類 (*Centrophorus* spp.) の肝油

の炭化水素含量について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎

(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—VI.
Hydrocarbon Content in the Liver Oil of the “Aizame”, *Centrophorus* spp.
Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGI

Of the “aizame”, *Centrophorus* spp., several species have been known to exist in waters adjacent to Japan, though detailed taxonomical information has not been elucidated. The deep sea sharks dealt with in this report would consist at least of two different species of the genus *Centrophorus*.

Listed on Table 1 are information concerning data of fishing, fished areas and major morphometric characters of the samples used for the present experiment. The following have been obtained from the result of chemical analysis of oil extracted from the liver with ether.

Weight of the liver averages about 24.7 per cent in proportion to the body weight of the fish. The oil contents are 75~87 per cent for the liver, and about 10 per cent for the eggs and the kidney respectively. However, the flesh and other internal organs were found with oil but very few (Tabs. 1~4, Figs. 1~3).

The hydrocarbon contents in the liver oil of the fish which are supposed to the highest of all the animal oils that have been known revealed a little individual variance among the samples. When examined with different sexes of the fish, the hydrocarbon contents of the liver oil per kilogram of the body weight proved nearly constant between male and female.

I 緒 言

著者等は第IV報¹⁾に於てユメザメ *Centrosymnus owstoni* GARMAN, 第V報²⁾に於てヘラツノザメ類 *Deania* spp. の炭化水素の消長に就て報告したが、本報に於てはアイザメ類 *Centrophorus* spp. の肝油の炭化水素含量に就て報告する。

アイザメ類肝油中の炭化水素含量に就ては既に辻本³⁾, 畑⁴⁾の報告がある。辻本は駿河湾産アイザメ肝油についてその炭化水素含量が 75.9~84.8%に達するを見、畑は台湾産アイザメ* の肝油二試料について炭化水素含量が 73%及び 76%の値を得ている。

II 実 験 の 部

i) 試料

1953年9月21日受理 東海区水産研究所業績 B 第131号 (印刷費負担)

* 台湾ではアイザメを猫江沙 (ニャンカン) と云う。

本研究に用いたアイザメ類は、1941年台湾東港で入手したもの、戦時中農林省水産試験場蒼鷹丸が熊野灘で漁獲したもの、戦後当研究所漁具漁法部の深海延縄試験で東京湾及び遠州灘で漁獲したもの及び神奈川県大磯町の飯田金太郎氏より購入したものである。

アイザメ類 *Centrophorus* spp. は千葉県以南の太平洋沿岸の水深 500~1,000 m の海底で延縄で漁獲される。

アイザメ類は横口目、連椎亜目、ツノザメ科、アイザメ属に属しその分類上の特徴は胸鰭にある。アイザメ属には数種あるがそれらの分類が未だ明かにされていないので本研究のアイザメはこれら数種のものが混っている。

アイザメは地方によつて呼名が異なるが大磯ではマザメと云い、静岡県では皮が褐色のものをアカブ、皮に白点のあるものをシラツボと云う。

ii) 実験結果及び考察

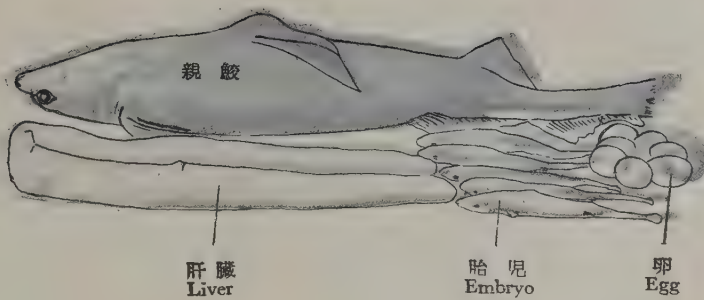
a) 魚体について

供試アイザメ類に就て、体長、体重、肝臓重量及び抱卵せるものに於ては卵の重量を測定した。

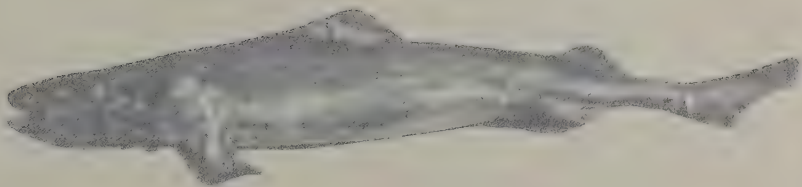
この結果を Table 1 及び 2 に示す。Table 1 は 1950~51 年に入手したもの、Table 2 は 1941~42 年

Table 1. 試料の漁獲日、漁場及び魚体記録
List of the samples with morphometric data

試料番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁場 Fished area	体長(cm) Body length	体重(g) Body weight (A)	肝臓重量(g) Liver weight (B)	体重に対する 肝臓重量の割合 $B \times 100 (\%)$ A
4	♂	11/16/1950	相模湾 Sagami Bay	91	9380	2240	23.9
10	♀	12/4/1950	"	57	1280	220	17.2
82	♀	2/9/1951	東京湾 Tokyo Bay	72	4300	1050	24.4
89	♂	4/23/1951	遠州灘 Enshu nada	98	9200	2140	23.3
90	♂	"	"	98	9200	2040	22.2
91	♂	"	"	103	9500	2600	27.4
92	♂	"	"	100	9000	2100	23.4
93	♂	"	"	98	8630	2220	25.7
94	♂	"	"	103	9550	2320	24.3
95	♂	"	"	97	8630	2060	23.9
97	♂	"	"	100	8630	2220	25.7
98	♂	4/25/1951	"	97	8800	2060	23.4
99	♂	"	"	96	8800	2400	27.3
100	♂	"	"	100	8500	2200	25.9
101	♂	"	"	99	8800	2400	27.3
102	♂	"	"	95	8100	2000	24.7
104	♂	4/26/1951	"	95	8200	2000	24.4
108	♂	"	"	98	8400	1980	23.6
109	♂	"	"	91	7900	1900	24.1
110	♂	"	"	103	8500	2100	24.7
111	♂	"	"	99	7900	1940	24.6
113	♂	"	"	78	4800	910	19.0



写 真 1. アイザメ ♀ 台湾東港産
Centrophorus spp. ♀



写 真 2. アイザメ ♀ 試料番号 109
Centrophorus spp. ♀ sample No. 109

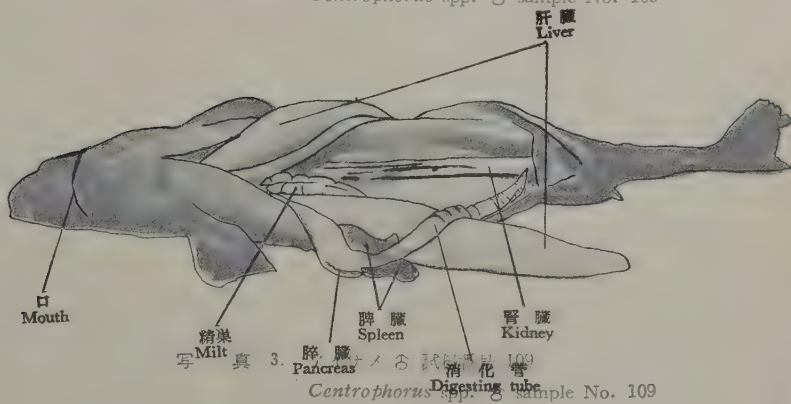


Table 2. 試料の漁獲日、漁場及び魚体記録
List of the samples with morphometric data

試料 番号 Sample number	性別 Sex	漁獲年月日 Date of fishing	漁 場 Fished area	体長 cm Body length	体重(g) Body weight (A)	肝臓重量 Liver(g) weight (B)	体重に対する 肝臓の割合 B $\times 100$ (%)	卵重量 g Egg weight (C)	体重に対する 卵の割合 C $\times 100$ (%)
1000	♀	10/9/1941	台湾東港沖 Formosa	135	32000	7650	23.9	2700	8.4
1001	♀	"	"	132	27600	6600	23.9	3400	12.5
1002	♀	"	"	137	31800	7600	24.5	2550	8.0
1003	♀	"	"	131	30600	7200	23.5	2850	9.3
1004	♀	"	"	130	30800	7200	23.4	2850	9.2
1005	♂	2/24/1942	—	100	9300	2200	23.7		
1006	♂	"	—	105	9400	2320	24.7		
1007	♂	"	—	104	9100	2555	28.1		
1008	♂	"	—	102	8400	2210	25.3		
1009	♀	3/7/1942	東京湾 Tokyo Bay	135	26800	7300	25.4	1280	4.5
1010	♂	3/15/1942	熊野灘 Kumano Nada	91	8800	2100	23.9		
1011	♂	"	"	88	7900	2100	26.6		
1012	♂	"	"	93	9200	2500	27.2		
1013	♂	"	"	96	8100	2100	25.9		
1014	♂	"	"	96	8800	2100	23.9		
1015	♂	"	"	96	8100	2000	24.7		
1016	♂	"	"	83	6300	1600	25.4		
1017	♂	"	"	92	9200	2300	25.0		
1018	♂	"	"	95	7800	2150	27.6		
1019	♂	"	"	96	8100	2100	25.9		
1020	♂	"	"	91	7600	1850	24.4		
1021	♂	"	"	98	9400	2600	27.7		
1022	♂	"	"	96	7200	1900	26.4		
1023	♂	"	"	87	8100	2100	25.9		
1024	♂	"	"	89	8300	2000	24.1		
1025	♂	"	"	94	7800	2000	25.7		
1026	♂	"	"	93	8000	2000	25.0		
1027	♂	"	"	93	8600	2200	25.6		
1028	♂	3/26/1942	東京湾 Tokyo Bay	88	8300	1880	22.6		

に入手したものである。

Table 1~2 より体重と肝臓重量との関係を図示すると Fig. 1, 2 のようになる。

肝臓重量は平均して体重の 24.7 %である。

b) 魚体各部の含油量

アイザメ類の体各部の含油量を測定した結果を Table 3 に示す。

表に見るように肝臓、卵及び腎臓を除いては極めて微量の油を含む丈である。腎臓はその重量が体重の僅かに 1.04 %に過ぎないからアイザメ類に於てもユメザメと同様に脂質の大部分が肝臓及び卵にあると考

えて差支えない。

Table 3. 体各部の体重に対する割合及び各部の含油量
Weight ratio of anatomical parts to body and their oil contents

	肉 Flesh	肝 臓 Liver	腎 臓 Kidney	脾 臓 Spleen	心 臓 Heart	膵 臓 Pancreas	消化器 Digesti- veorgan	卵 Eggs	精 巢 Milt
体重に対する体各部の割合 (%) Ratio to body weight	55-60	25.35	1.04	0.21	0.05	0.1	3.5	4.45	0.98
含 油 量 (%) Oil content	1.16	83.8	8.2	2.35	2.26	2.67	1.7	12.8	0.2

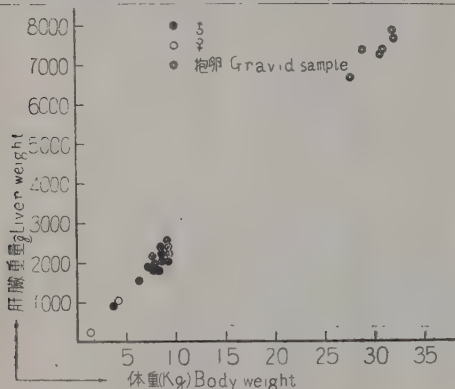


Fig. 1 体重と肝臓重量との関係

Weight relation between body of the fish and liver

c) 肝臓の含油量について

供試アイザメ類の肝臓をとり各別に煎取法で肝油を採取した。煎取残渣をエーテルで抽出しその抽出油と煎取油との和を肝臓重量で除して100倍した値を含油量とした。この結果を Table 4, Fig. 3 に示す。(Fig. 3 は 867 頁にある。)

Table 4, Fig 3 に見るように肝臓中の含油量は大部分

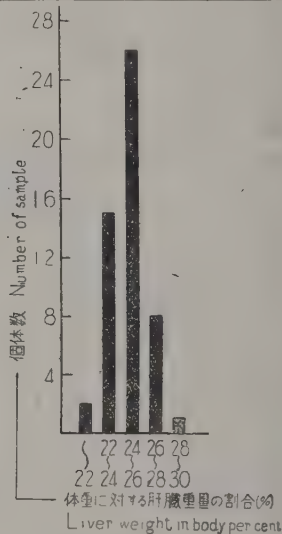


Fig. 2 肝臓重量の体重に対する百分比別の個体数
Number of the samples sorted by weight group of the liver

Table 4. 肝 臓 中 含 油 量
Oil content in the liver

試 料 号 Sample number	肝臓中含 油量(%) Oil content	試 料 号 Sample number	肝臓中含 油量(%) Oil content	試 料 号 Sample number	肝臓中含 油量(%) Oil content	試 料 号 Sample number	肝臓中含 油量(%) Oil content	試 料 号 Sample number	肝臓中含 油量(%) Oil content
4	82.6	91	81.5	97	81.6	102	83.4	111	82.7
10	75.0	92	83.4	98	82.1	104	83.9	113	84.4
82	75.0	93	82.8	99	81.6	103	79.9		
89	85.5	94	80.5	100	81.7	109	77.8		
90	79.4	95	80.3	101	83.0	110	83.0		

81~86%である。尙 Table 2 に於ける台湾産の5尾の肝臓を混合した含油量は86%であつた。

d) 肝油の性状について

アイザメ類肝油は淡黄色の透明な液体で普通の魚油のような腥臭は殆ど無い。試料とした鯨の肝油を各別に比重、屈折率、沃素価及び不鹸化物含量を測定した。その結果を Table 5 に示す。

これらの肝油はいずれも squalene を多く含むから屈折率、沃素価及び不鹸化物含量は高く、比重は低い。

e) 肝油中の不鹸化物及び炭化水素について

アイザメ類肝油から不鹸化物をとり、その屈折率、沃素価及び炭化水素含量を測定した。その結果を Table 6 に示す。

かくして得た炭化水素の屈折率を測定した結果を Table 7 に示す。

Table 7 に見るようにアイザメ類肝油の炭化水素の屈折率 (40°C) は 1.4840~1.4880 の範囲にあり、

これらの値は炭化水素が大部分 squalene より成ることを思わせる。

若者等の試料に於てアイザメ肝油中の炭化水素含量は 65~80%であつて、深海鯨鯊類に於ても肝油の炭化水素含量の最も多いものである。

Table 5. 肝油の性状
Characteristics of the liver oil by sample

試料番号 Sample number	比重 d_4^{15} Specific gravity	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	不鹸化物含量(%) Unsapo-nifiable matter content
4	0.8675	1.4803	328.2	84.0
10	0.8694	1.4815	328.5	87.1
82	0.8667	1.4782	292.3	82.96
89	0.8673	1.4820	299.8	83.46
90	0.8627	1.4830	335.5	89.5
91	0.8682	1.4800	297.0	82.72
92	0.8658	1.4810	323.3	82.96
93	0.8643	1.4829	346.0	89.86
94	0.8661	1.4821	334.8	87.68
95	0.8648	1.4841	343.0	90.36
97	0.8658	1.4815	309.5	87.6
98	0.8669	1.4819	308.5	85.27
99	0.8696	1.4805	292.5	80.29
100	0.8655	1.4831	328.7	87.47
101	0.8683	1.4805	291.8	81.47
102	0.8668	1.4824	307.2	81.86
104	0.8647	1.4830	342.0	92.05
108	0.8652	1.4822	331.5	87.18
109	0.8675	1.4813	323.8	85.05
110	0.8673	1.4820	321.0	84.58
111	0.8662	1.4821	309.0	79.98
113	0.8716	1.4802	289.6	78.36

Table 6. 肝油の不鹸化物の性状
Characteristic of unsaponifiable matter in the liver oil

試料番号 Sample number	不 鹸 化 物 Unsaponifiable matter			肝油中炭化水素(%) Hydrocarbon in liver oil
	屈折率 n_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine number	炭化水素含量(%) Hydrocarbon content	
4	1.4844	343.0	94.76	79.6
10	1.4833	342.0	91.16	79.4
82	1.4830	344.3	85.91	71.27
89	1.4839	337.1	85.57	71.42
90	1.4850	350.3	88.46	79.17
91	1.4832	351.0	87.04	72.00
92	1.4845	342.6	91.22	75.68
93	1.4840	352.1	91.15	84.6
94	1.4850	340.1	94.40	82.77
95	1.4859	341.8	93.08	84.11
97	1.4827	345.8	86.66	75.91
98	1.4835	364.5	89.36	76.20
99	1.4834	346.4	89.45	71.82
100	1.4830	373.6	93.12	81.46
101	1.4830	338.1	90.25	73.53
102	1.4845	360.9	89.14	72.97
104	1.4853	354.3	92.73	85.36
108	1.4839	359.2	92.57	80.70
109	1.4850	364.9	93.30	79.35
110	1.4850	361.4	91.14	77.09
111	1.4849	366.7	93.37	74.68
113	1.4848	366.6	92.74	72.67

次に Table 1, 4, 5, 6 の結果から個体別に肝臓中全炭化水素量、体重 1 kg 当り肝臓中炭化水素量、肝臓 1 kg 中の炭化水素量を夫々算出した結果を Table 8 に示す。

Table 7. 肝油中の炭化水素の屈折率
Refractive index of hydrocarbon in the liver oil

試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon	試料番号 Sample number	炭化水素の 屈折率 n_D^{40} Refractive index of hydrocarbon
4	1.4848	92	1.4860	99	1.4869	109	1.4860
10	1.4840	93	1.4860	100	1.4870	110	1.4860
82	1.4850	94	1.4862	101	1.4855	111	1.4860
89	1.4860	95	1.4860	102	1.4870	113	1.4860
90	1.4860	97	1.4850	104	—		
91	1.4859	98	1.4860	108	1.4861		

Table 8. 肝油中の炭化水素量
Hydrocarbon contents in the liver oil

試料番号 Sample number	重量 (g) - Weight			試料番号 Sample number	重量 (g) - Weight		
	総量 Total	体重 1 kg 当り Per kg of body	肝臓 1 kg 当り Per kg of liver		総量 Total	体重 1 kg 当り Per kg of body	肝臓 1 kg 当り Per kg of liver
4	1470	157	658	98	1290	147	626
10	130	102	595	99	1400	159	586
82	561	130	535	100	1460	172	666
89	1300	141	610	101	1470	167	610
90	1290	140	629	102	1220	151	608
91	1520	160	536	104	1410	172	707
92	1330	148	631	108	1270	151	644
93	1500	174	700	109	1170	148	717
94	1550	162	666	110	1340	158	640
95	1350	163	676	111	1200	152	618
97	1370	159	619	113	550	117	613

Table 8 の結果から体重と体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量との関係を Fig. 4 に示す。

アイザメ類に於ては雌の試料が少なかつたので、ユメザメ、ハツノザメ類のような雌雄の差が判らない。

雄に於ては前二者のような大きな個体差は見られない。

附言：雌の卵及び胎児に就ては次の機会にこれを究明したいと思う。

Ⅲ 摘 要

アイザメ類に於ける魚体の調査を行い、肝臓中の炭化水素含量に就て検討し次の事を知つた。

1. アイザメ類の肝臓は体重に対し平均 24.7%である。
2. 肝臓、卵及び腎臓は油が多いが肉及びその他の内臓は含油量が非常に少い。

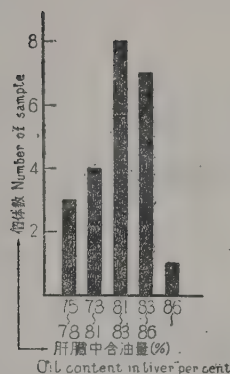


Fig. 3 肝臓の含油量別の個体数
Number of the samples sorted by
group of the liver oil content

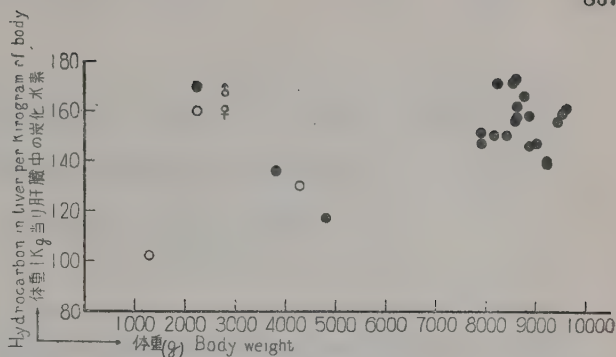


Fig. 4 体重と体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素との関係
Relation between body weight and hydrocarbon in
the liver per kilogram

3. 肝臓中の含油量は 75~87 %である。
4. 肝油中の炭化水素含量は極めて高く個体差は少い。
5. 体重 1 kg 当りの肝臓中の炭化水素量は雌雄の差は明かでないが、雄に於てはユメザメ、ヘラツノザメのような大きな個体差は見られない。

本稿を終るに当り鯨の分類につき御教示を賜った阿部宗明博士及び試料の採取に御援助を賜った本研究所漁具漁法部高山部長及び蒼鷺丸今村船長、鷹丸小山船長及び乗員各位に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 東, 金子, 杉井: 本誌, 本号, 836~850
- 2) 同 上 : 同 上 851~860
- 3) 辻本: “肝油の研究”, 1 版, 丸善, 東京 (1936), pp. 200—214.
- 4) 畑, 国崎: 日化 61, 1292~1296, (1940).

脂質の栄養價に関する研究—Ⅶ.
高度不飽和脂肪酸の栄養價及び毒性について (1)

金田 尚志・石井清之助

(東海区水産研究所)

Studies on the Nutritive Values of Lipids—Ⅶ.
Nutritive Value or Toxicity of Highly Unsaturated Fatty Acids (1)
Takashi KANEDA and Seinosuke ISHII

According to the result from the experiments on nutritive values of fish oils conducted by Yoshida (1) and Ozaki (2), highly unsaturated fatty acids in the fish oils had toxic effect upon the growth of rats. So far this has been generally believed right. And existence of highly unsaturated fatty acids in fish oils have been accounted for the reason why fish oils are inferior to other oils from nutritive point of view.

It is a well known fact that highly unsaturated acids are rapidly oxidized when they come in contact with the air. For this reason, a special attention must be paid when we carry out a feeding experiment by giving highly unsaturated acids to test animals. Otherwise, there will be a danger of supplying more or less oxidized acid to the animals and calculating nutritive value of such degenerating acids, even if the experiment has started with genuine highly unsaturated acids.

As reported in the previous paper (3), we experimented the nutritive value of ethyl ester of highly unsaturated acids with iodine value of 365 and its partially reduced products. During the experiment many hairs around the mouth and legs were falling off in the result of feeding on the ethyl ester of these acids. (see Fig. 1)

The ethyl ester used for the test was preserved in a brown bottle. Every time the bottle was opened, CO₂ gas was poured in so that the acids might be kept from oxidation. We found, however, in the later course of the experiment that it was impossible to prevent the acids from deterioration by such a treatment as that. Such being the case, the acids we used for the test were not genuine as we had taken for granted, while measuring nutritive value of slightly oxidized acids. Another experiment carried out on the same occasion revealed that the partially reduced products of highly unsaturated acid, even though iodine value being fairly high, have nutritive value almost same as oleic acids.

It is understood that oxidation of natural unsaturated acids around C₁₈ starts from the carbon which is suspended under the most unstable condition in the atoms of unsaturated acids. On the other hand, oleic acid is regarded from its structure to be one of the stable unsaturated acids, a fact which may suggest the following. In the course of the experiment the partially reduced products of highly unsaturated acids have turned to the ones which, despite of their

fairly high iodine value, are as nearly stable as oleic acid when unstable factors have been removed out of them in consequence of reduction.

On the basis of these findings we assumed that natural unsaturated acids around C_{18} , except one which has conjugate double bond, would not always become less nutritious by the increase of double bond, as it has been generally believed. In other words, the unsaturated acids with the same number of carbon, even if different in the unsaturation degree, are almost same in their nutritive values. While the long-believed difference of nutritive value among the unsaturated acids should certainly be attributable mainly to the degree of oxidation affected on each unsaturated acid. In order to prove this assumption, we chose, as test materials, some of the highly unsaturated acids which had been considered nutritively much lower than others. Because highly unsaturated acids such as contained in the fresh sardine kept unoxidized are supposed to be not only harmless, but also highly nutritious. However, it must be the oxidized ones that show a retarding action as often observed in the past experiments.

With this view in mind, we extracted highly unsaturated acids from sardine oil as genuinely as possible to carry out our experiment. Then, just as we had expected, the rats appeared to be readily taking the feed prepared with the unoxidized highly unsaturated acids, without showing any distaste. As a result the nutritive value closely followed that of oleic acid, and was better than that of palmitic acid, both of which were used as control. Whereas, the other group of rats, which had been fed with diets containing the same highly unsaturated acids but oxidized under the room temperature, all lost their lives after suffering decrease of the weight as well as considerable depilation.

During the experiment, vitamins, especially thiamin and riboflavin, were given but little to the rats for the purpose of checking the B group's effect upon them. However, the highly unsaturated acids, when not oxidized, brought forth no retarding effect upon the animals at all.

On the contrary, they proved highly nutritious, even though the rats were supposed to be short of vitamin B. A slight deficiency in the nutritive value as observed in comparison to oleic acid might be explained by a supposition that these acids were likely oxidized a little in spite of our utmost effort to keep them 100 per cent. genuine.

It has been hitherto understood that the toxic effects of highly unsaturated acids can be antidoted by giving a large quantity of riboflavin at a time. But we are in the opinion that what the riboflavin counteracts is toxic effect from the oxidized products of highly unsaturated acids, but not that from the acids themselves. Further research will be made in this last regard.

I 緒 言

魚油に含まれる高度不飽和酸の栄養価については、従来吉田¹⁾、尾崎²⁾等の報告があるが、岡氏等の得た結果では、高度不飽和酸は白鼠に対し有毒であつた。この結果は広く一般に信じられ、魚油が栄養的に劣るのは、いつに魚油に含まれる高度不飽和酸のためと思ひこまれていた。つまり、この結果が正しいものとすれば、高度不飽和酸を多量に含むイワシを一度に多量に摂取することは栄養的に悪いといえる。

高度不飽和酸は空気中ですみやかに酸化することは衆知の事実である。それ故高度不飽和酸を白鼠に投与し、試験を行う場合特別な考慮を払わねば、純粋な高度不飽和酸を作つて試験を始めても、次第に酸化したものを白鼠に与え、変質した高度不飽和酸の栄養価を測定してしまう危険が多分に生ずる。

筆者等は本研究の第Ⅶ報³⁾において、沃素価 365 の高度不飽和酸エチル・エステル及びその部分水添を行つたものの栄養価を試験したが、その際、原高度不飽和酸エチル・エステルを投与した白鼠の口辺及び四肢がひどく脱毛することを認めた。(写真参照) 本試験を行う際、筆者等は試料として用いた高度不飽和酸エステルを褐色瓶中に貯蔵し開栓のたびに炭酸ガスを注入し、極力酸化防止に努めたが、その後研究の結果、この程度の処理では原高度不飽和酸を変化せしめることなく保存することは不可能であることを知つた。

即ち、未変化の高度不飽和酸について試験を行つたつもりが実は多少酸化したものの栄養価を測定する結果となつた。また同時に行つた試験の結果では高度不飽和酸の部分水添物は沃素価がいなり高いものでもオレイン酸にくらべ、ほとんど変らぬ栄養価を示すことを認めた。

天然に存在する C_{18} 前後の不飽和酸は二重結合数の増加に伴い急速に空中酸素により酸化されることが知られているが、この際不飽和酸分子中に存在する最も不安定な位置の炭素より酸化が起る。他方オレイン酸のごときは構造上安定な不飽和酸といえる。つまり筆者等の扱つた高度不飽和酸の部分水添物は部分水添により不安定な因子が除かれ、沃素価がかなり高くても安定度がオレイン酸に近い酸化され難く、従つて栄養価が高くなつたのではないかと思われた。これ等の事実よりして筆者等は、従来信じられていた不飽和酸間の栄養価の差異は主として個々の不飽和酸が受ける酸化程度の強弱に起因する点が多分にあるだろうと考えた訳である。この考え方を証明する手段として、筆者等は従来栄養的に非常に悪いといわれている高度不飽和酸を試料として選んだ。即ち新鮮な生イワシに含まれているような酸化を受けない高度不飽和酸は決して毒性を示さぬばかりでなく、高い栄養価を示し、他方これが酸化したもののが従来より知られているような毒性を示すだろうと思つた。そこでイワシ油より出来るだけ純粋に高度不飽和酸を分取し、動物試験を行つたところ、果してこの高度不飽和酸を投与した白鼠は何等嫌悪することなく飼料をよく食下し、対照として用いたオレイン酸エチルにさほど劣らず、パルミチン酸エチルを上廻る値を示した。一方同一の高度不飽和酸を室温酸化した試料投与群は体重の減少及び脱毛が認められ、白鼠は何れも斃死した。

本試験を行うに当り、ビタミン類特に B 群の影響をさけるため、 B_1 及び B_2 はかなり僅かしか与えなかつたが、たとえビタミン類が僅かであつても酸化しない高度不飽和酸は毒性を示さず栄養価も高いことを認めたが試験の結果ではオレイン酸に多少劣つている。これは細心の注意を払つてもなお多少酸化を受けたためではないかと考える。

従来高度不飽和酸の毒性は多量のフラビンを同時に与えることにより消失するといわれているが、これは高度不飽和酸の酸化物が示す毒性をフラビンが消すのではないかも考えるのだが、この点に関しては今後研究してみるつもりである。

Ⅱ 実験の部

A. 供試エステル：従来高度不飽和酸の製造には Bromination による方法が広く用いられているが、この方法は Isomer を生成するため、魚体中に含まれる場合とは異つたものとなるため採用出来ない。そこでソーダ塩アセトン法を繰返すことにより試料を作つた。即ちマイワシより煮取りによりイワシ油を採取し出発油とし、本油を常法により鹼化後、塩酸を加えて混合酸を分ち、湯洗い脱水後、10 倍量のアセトンを加え氷室中に一夜放置し、析出する固体酸を濾別し、不鹼化物を除いた混合液体酸についてソーダ塩アセトン法を 2 回繰返し、粗高度不飽和酸を分取した。これを塩酸触媒のもとにエチル・エステルとし、減圧蒸溜に附し、2 mm, 190~205° の Fraction をとり、80~100° に加温し、30 分水素を吹込み脱臭を行い、ドライアイスの小片を投じ、これを更にドライアイス中に貯蔵した。(本試料は淡黄色無臭である。) 又同一試料をシャーレに入れ、4 mm 程度の薄層とし、室温に放置酸化せしめた。又対照としては、オレイン酸エチル及びパルミチン酸エチルを用いたが、前者は樟油より鉛塩アルコール法により製し、後者は市販パルミチル酸を分溜精製した。

B. 試験方法: 白鼠を用い、制限食による成長試験によつた。即ち体重 80 g 程度の白鼠に脂質を除いた下記組成の基本飼料 1 日 1 匹当り 9.5 g を投与し、体重略恒量となつたのち、試料エステル 0.5 g を添加し (5% 添加)、以後大略 30 日間の体重増加を測定すると共に白鼠の状態を観察した。なお本飼料中の Vitamin 量は 1 日 1 匹当り B₁ 14.2 r, B₂ 11.4 r である。

Table 1. Ingredients of diets (%)

	Basal diet	Test diet
Polished rice powder	79	79
Casein (Ether extracted)	10	10
Dried beer yeast	3	3
McCullum salts mixture	3	3
Ethyl ester of fatty acid	0	5
	95	100
Liver oil of tuna (1% Et-OH soln.)	1 drop/day	

C. 飼育結果

Exp. 1. まず予備試験として、下記に示す如く高度不飽和酸エチル及び本品を極めて酸化せしめたものを作り、32 日間投与した。

Table 2. Analysis of the Samples used in the experiments

	Iodine Value	Sap. Value	Unsap. matter (%)
Ethyl ester of highly unsaturated acid	335.92	173.36	Trace
Oxidized ethyl ester of above acid	161.08		Trace

Table 3. Increase of the body weight when the samples added
Period: September 9~October 10, 1952

Type of fat fed	Series	Sex	The body weight increased in 32 days (gr.)	Average increase of body weight (gr.)
None (Fat-free basal)	Z	♂	8	7
	D	♂	6	
Ethyl ester of highly unsaturated acid	Z	♂	11	13.4
	A	♂	11	
	B	♂	12	
	D	♂	20	
	E	♂	13	
Oxidized ethyl ester of the above acid	Z	♂	-30 (died on 9th day)	
	A	♂	-53 (died on 11th day)	
	B	♂	-46 (died on 11th day)	
	D	♂	-47 (died on 23rd day)	
	E	♂	-42 (died on 11th day)	

本結果を見るに比較的純粋と思われる高度不飽和酸を白鼠は良く食下し、かなりの体重増加を示し、何ら外観的な異状は認められなかつた。一方窒素酸化を行つたものを与えた白鼠の体重は減り、口遅、四肢の毛は抜け斃死した。(写真参照)

Exp. 2. 前試験により、高度不飽和酸そのものは、特に多量の酵母を与えぬ場合でも、かなり栄養価が

高いことを認めたが、この事実を再確認するためと、前試験に使用した發化物は相当沃素価を下げたものだったため、下記に示す如く比較的軽度の酸化物について再試験を行った。

Table 4. Analysis of the samples used in the experiments

	N ⁴⁰ _D	Iodine Value	Sap. Value	Unsap. matter (%)
Ethyl ester of oleic acid (control)	1.4440	82.70	184.25	0
Ethyl ester of palmitic acid (control)	1.4348	0	196.20	0
Ethyl ester of highly unsaturated acid (Original free fatty acid)	1.4798	328.34 (353.87)	173.06	Trace
Slightly oxidized ester of the above acid	1.4800	312.40	—	Trace
Oxidized ester of the above acid	1.4854	285.74	171.20	Trace

Table 5. Feeding records Period: December 9~31, 1952

Type of fat fed	Series	Sex	Body weight increased in 23 days (gr.)			Average increase of weight (gr.)
			At end of 1st week	At end of 2nd week	Last day	
None (Fat-free basal)	F	♂	-2	-2	4	5.25
	G	♂	-2	1	9	
	H	♂	-3	-2	5	
	H	♂	-7	-5	3	
Ethyl ester of oleic acid (control)	F	♂	3	14	23	21.5
	G	♀	3	9	22	
	H	♀	2	7	19	
	H	♂	0	9	22	
Ethyl ester of palmitic acid (control)	F	♂	2	5	15	13
	G	♀	0	4	12	
	G	♂	-1	4	13	
	H	♀	0	4	12	
Ethyl ester of highly unsaturated acid	F	♀	2	12	22	19.25
	G	♀	0	10	20	
	G	♂	1	5	18	
	H	♀	-4	5	17	
Slightly oxidized ester of the above acid	F	♀	0	7	18	15.25
	G	♀	-3	0	12	
	G	♂	1	9	16	
	H	♀	-3	5	15	
Oxidized ester of the above acid	F	♀	-6 (died on 4th day)			
	G	♀	-7 (died on 7th day)			
	G	♂	-6 (died on 6th day)			
	H	♀	-8 (died on 7th day)			

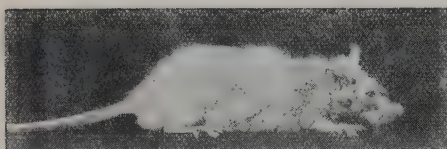


Fig. 1 A test rat fed with oxidized ester of highly unsaturated acid. Note depilated condition around the face which occurred practically all of the test animals fed with this ester.

て試験中2週間にわたり、毎日糞を集め、アルコール中に貯蔵し、脱水芒硝と混和後、エーテル抽出により粗脂肪を分離、消化率を調べたところ、高度不飽和酸の消化率はオレイン酸に余り劣らず、軽度酸化物は多少劣ることを認めた。なお高度不飽和酸投与の場合 Faecal fat の沃素価はかなり高いものであつた。

本結果を見るに、沃素価を40程度下げた酸化物の毒性は極めて強く白鼠は何れも投与後1週間以内に斃死した。これに反し純粹と思われる高度不飽和酸投与のものはかなりの栄養価を示し、対照として用いたパルミチン酸エチルを上廻る値を示した。又沃素価を15程度下げたものを与えた白鼠の体毛はやゝ黄変し、原高度不飽和酸よりも多少劣つたが、統計的に有意な差を認め得なかつた。

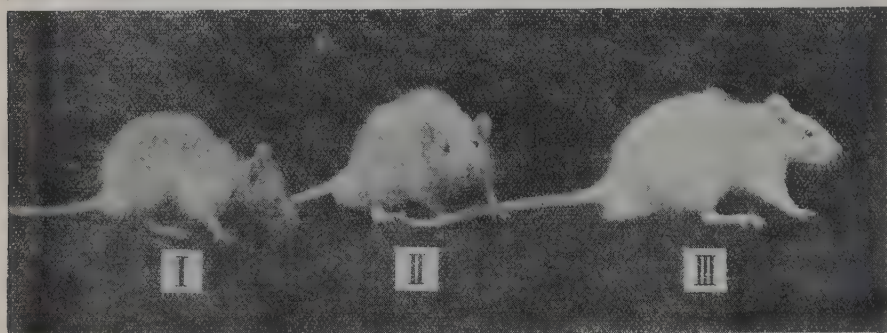


Fig. 2 Test rats, each fed with different type of ester: Oxidized ester of highly unsaturated acids for I, Ethyl ester of genuine highly unsaturated acids for II, Ethyl ester of oleic acid (control) for III.

Table 6. Analytical results of feeding experiment for two weeks

Type of fat fed	No. of rats	Total fat consumed (gr.)	Total fat recovered in feces (gr.)	Crude fat in feces (%)	Unabsorbed fat recovered in feces (gr.)	Coefficient of digestibility (%)	Iodine value of faecal fat
None (Fat-free basal)	4	NA	1.0412	2.31	NA	NA	59.81
Et-ester of oleic acid	4	28	1.9950	4.52	0.9538	96.59	74.92
Et-ester of highly unsaturated acid	4	28	2.6335	6.79	1.5923	94.31	160.75
Slightly oxidized unsaturated acid	4	28	4.1735	9.01	3.1323	88.81	74.92

NA: Not applicable

Table 7. Vitamin B contents in the livers after feeding experiments

Type of fat fed	Vitamin B found in liver (γ/100 gr.)	
	Thiamin	Riboflavin
Ethyl ester of oleic acid (control)	171	614
Ethyl ester of genuine highly unsaturated acid	160	634

なお試験終了後直ちに白鼠を屠殺し、肝臓中のビタミンB₁及びB₂量を、バラアミノ・アセトフェノン法及びリボフラビン蛍光法により定量したが、対照として用いたオ

イレン酸エチル投与白鼠のそれとの間にななる差異を見出さなかつた。

Ⅲ 考 察

以上の結果より考察するに可及的酸化を防いだ高度不飽和酸そのものは、栄養的には劣らぬことが認められる。即ち高度不飽和酸が酸化されていない場合には、従来からいわれている如くかならずしも多量の酵母ないしフラビンがなくてもかなり栄養価の高いものであることを認めた。又高度不飽和酸酸化物は明らかに原不飽和酸より劣り、脱毛後斃死することが明らかとなり、従来報告されている高度不飽和酸の試験結果は多少酸化したものについて行われていたのではないかと考えられる。それでは高度不飽和酸酸化物が、何故このように、ひどく毒性を示すのか、今のところ全く不明である。従来、リシノレイン酸又はデオキシステアリン酸のような所謂オキシ酸が、栄養的に悪いことはよく知られている。しかし吾々の得た結果の参考となる普通の不飽和酸の酸化物に関する報告は極めて少く、主たるものは Rancid lard に関する研究である。RUSOFF⁴⁾ 等によれば Rancid lard を与えた白鼠の腸内においては Biotin の合成が酸化物のため妨げられ、Biotin 欠乏症をおこし又腸内で生産されるであろうその他の Unknown factor をも破壊するらしいことが認められ、KAUNITZ⁵⁾ 等によれば Rancid lard を与えるとフラビン欠乏に陥りやすく、又各種の Essential factor の必要量が増加することを認めているが、これ等の結果は、筆者等の得た結果に何らかの示唆を与えるものではないかとも考える。又筆者等は、魚油を重合せしめた場合、処理の如何によつては原油よりも栄養価が高められることを認めているが、この際生ずる酸化物と、室温酸化のものとは、かなり栄養的に差が認められるようであるが、この差異については今後研究するつもりである。

Ⅳ 摘 要

不飽和酸は二重結合数の増加と共に栄養価が低下するという従来の説に対し、不飽和酸が何ら酸化を受けていない場合は、かならずしも、栄養的に大なる差はないであろうと推察し、この考え方の当否を証明するため、高度不飽和酸を試料として下記の如き動物試験を行つた。

(1). 即ち可及的酸化を防いだ高度不飽和酸のエチル・エステルを、飼料中の酵母が少い状態で、白鼠に 5% 投与したところ、なんら毒性は認められず、白鼠は正常な成長を遂げ、対照として用いたオレイン酸にさほど劣らぬ値を示した。

(2). 上記の高度不飽和酸エチルを室温に放置して、空気酸化せしめたものは何れも毒性を示し、体重は減少し、白鼠の口辺、四肢は脱毛し、間もなく斃死した。以上の研究の結果、筆者等は新鮮な魚体内に含まれる高度不飽和酸は決して毒性を呈するものではないだろうということを推察した。

終りにのぞみ有益な御助言を賜つた農林省食糧研究所々長尾崎博士、終始御指導を賜つた東博士、動物試験に尽力された桜井寿恵、荒井君枝の諸氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) M. YOSHIDA: *J. Agri. Chem. Soc.* **13**, 120 (1937).
- 2) J. OZAKI: *J. Agri. Chem. Soc. Japan* **8**, 1286 (1932).
- 3) T. KANEDA and S. ISHII: *J. Jap. Soc. Food and Nutrition* **5**, 78 (1952).
- 4) H. RUSOFF and T. HANSON: *Arch. Sci. Physiol.* **2**, 313 (1948).
- 5) Hans KAUNITZ, Ruth Ellen JOHNSON and Charles A. SLANETZ: *J. Nutrition* **46**, 151 (1952).

脂質の栄養價に関する研究—Ⅸ.

アブラザメ重合肝油の栄養價

金田 尙志・荒井 君枝

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十九卷 第五号 別刷

昭和二十八年九月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 5, September, 1953

脂質の栄養價に関する研究—Ⅸ.

アブラザメ重合肝油の栄養價

金田 尚志・荒井 君枝

(東海区水産研究所)

Studies on the Nutritive Values of Lipids—K.

Nutritive Value of Polymerized Liver Oil of Dog Fish

Takashi KANEDA and Kimie ARAI

In a previous paper* we reported that the liver oils of sharks including angel shark, ground shark, and dog fish, showed nutritive value almost same as that of soy-bean oil. And no detrimental effect has been noticed in the rats fed with diets containing the oils. This result suggests that some of the shark liver oils can be refined into edible oil. However, all the liver oils give off an odor characteristic of fish. As a result of our experiment the fishy odor in liver oil could be deodorized by polymerization, then by treating the polymerized oil thus obtained with steam distillation in vacuum.

The authors, therefore, have carried out an additional series of feeding experiments of rats with fat-free basal diets containing original liver oil of dog fish, its polymerized oil, deodorized oil obtained from the above polymerized product by steam distillation, or soy-bean oil as control, to compare nutritive effects upon them.

We have found that nutritive value of the original liver oil was slightly lower than that of soy-bean oil. However, the polymerized oil and its deodorized product proved more nutritious than that of the other oils.

Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries. Vol. 18, 2, 85 (1952)

I. 緒 言

筆者等は本研究の第Ⅷ報¹⁾において、各種のサメ肝油の油脂そのものが持つ栄養價の程度を動物試験により測定し、カスザメ、オシザメ、ヒラガシラ、アブラザメ等の肝油は大豆油に略々匹敵することを認めた。ところがこれ等肝油類は何れも多少腥臭を有するため、このまゝ食用とすることは不適当である。

また筆者等は魚油食用化の一方法として重合油に関する一連の研究を行い、腥臭強く栄養的にも余り良くないとされているイワシ油でも製造条件の如何によつてはかなり食用となし得ることを既に認めている。²⁾

そこで栄養的には比較的良好であるこれ等サメ肝油を重合油とすれば腥臭は消失し、また栄養價も更に高められて食用油となし得るのではないかと思ひ本試験を行つた。即ち煮取りにより採出したアブラザメ肝油を試料油とし、白土触媒のもとに重合油を作り、うち一部は更に減圧蒸気脱臭を行つた。これ等試料油の栄養價を白鼠を用いて試験したところ、原料肝油については前報と略々同様の値が得られたのに対し、重合油の栄養價は更に高く、対照として用いた大豆油よりも良い結果を得た。

* 1953年6月12日受理 東海区水産研究所業績B第124号(印刷費負担)

I. 実験の部

A. 試験方法: 白鼠を用い制限食による成長試験によつた。即ち体重 60g 程度の白鼠に Table 1 の基本飼料を 1 日 8.5g 給与し、体重略々恒量となつたとき試料油を添加し（飼料中15%）以後 29 日間の体重増加を測定すると共に白鼠の状態を観察した。

Table 1. Ingredients of diets (%)

	Basal diet	Test diet
Polished rice powder.....	69	69
Casein (Ether extracted)	10	10
McCullum salts mixture.....	3	3
Dried beer yeast.....	3	3
Sample oil	0	15
	85	100
Liver oil of tuna (1% Et-OH soln.)	1 drop/day	

B. 供 試 油: 小名浜産アブラザメ肝臓より煮取により肝油を作り、本油 7 に対し市販大豆油 3 を加えたものを出発油とした。（ビタミン A 含量は痕跡程度）この試料油に酸性白土を 1% 触媒として加え、炭酸ガス気流中で 150°, 70 分攪拌重合せしめた後石灰 1% を添加濾過した。なお油の一部をとり減圧下(8mm)に 3 時間蒸気蒸溜に附し、脱臭精製を行つた。本油は殆んど魚油臭なく、味も良い故充分食用に供し得るものである。また対照として市販大豆油を用いたが、これ等試料油の一般特数は Table 2 の如くである。

Table 2. Analysis of the samples used in the experiments

Sample oil	Viscosity (Redwood sec.)		Acid Value	Iodine Value	Sap. Value	Unsap. matter (%)
	38°	99°				
Soy-bean oil (control)			2.52	127.20	195.65	
Dog fish liver oil (includ. 30% soy-bean oil)			1.07	116.93	178.94	7.7
Polymerized product of above oil (150°, 70mins. in CO ₂)	188.5	52	2.65	115.91	184.16	
Deodorized product of above oil (steam blowing after poly- merization)	193.0	52	2.10	115.40	185.50	

C. 結果及び考察: 試験中白鼠は試料をなんら嫌悪することなくよく食下した。29 日間の体重増加は Table 3 の如くである。

本結果を見るに原料肝油は大豆油にやゝ劣るが、(統計的には差が有意だとは云えぬ) 重合油及びその脱臭油は原料油よりもはるかに良い値を得、このことは統計的にも証明し得る。またこの油は統計的には結論し得ないが大豆油を上廻る値を示した。なお脱臭した重合油が単なる重合油より僅かであるが良い値を示したのは恐らく重合操作により生じた栄養的には悪いと思われる分解物が除かれたためではないかと考える。

Table 3. Increase of the body weight when the sample added

Period : December 19, 1952~January 17, 1953

Type of fat fed	Series	Sex	Body weight increased in 29 days(g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (fat-free basal)	G G K L	♂ ♀ ♀ ♂	10 20 14 14	14.5	
Soybean oil (control)	G K L L	♂ ♀ ♀ ♂	59 63 47 56	56.25	100
Original dog fish liver oil	K L L L	♂ ♀ ♀ ♂	57 50 42 53	50.5	90
Polymerized product of above oil	K L L	♂ ♀ ♂	66 52 66	61.3	109
Deodorized product of above oil	G K L L	♂ ♀ ♀ ♂	74 61 58 62	63.75	113

Ⅲ. 摘 要

(1) 魚油食用化の一方法としてアブラサメ肝油及び大豆油混合物(混合比7:3)を酸性白土触媒のもとに炭酸ガス気流中で150°, 70分重合せしめ,これを更に減圧蒸気蒸溜に附したところ,何ら腥臭を持たぬ良質の食用油を製造し得た。

(2) 本油及び原料肝油の栄養価を白鼠を用いて測定したところ,原料肝油は対照として用いた大豆油にやや劣つたが,重合油の栄養価は大豆油に優ることを認めた。

終りに御助言を賜つた東博士,試料油を提供された村山技官,動物飼育に尽力された倉持こち,大田良子の諸氏に厚く謝意を表する。

文 献

(1) 金田,石井,日水誌 18. 2.85 (1952).

(2) 東, 金田,日水誌 16. 7. 311, 18. 8. 329 (1951). 17.6. 173 (1952).

脂質の栄養価に関する研究—Ⅹ.
高級アルコールと脂肪酸のエステルの大量投與によ
る白鼠のセボレヤ発生について(その1)

金田 尙志・櫻井 寿恵
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第十九卷 第十二号 別刷
昭和二十九年四月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 12, April. 1954

脂質の栄養価に関する研究—X. 高級アルコールと脂肪酸のエステルの大量投與によ る白鼠のセボレヤ發生について(その1)

金田 尚志・櫻井 寿恵

(東海区水産研究所)

Studies on the Nutritive Value of Lipids—X. Seborrhea Forming Activity of Esters of Fatty Acids with Higher Alcohols upon the Rats. (1)

Takashi KANEDA and Hisae SAKURAI

According to the result from experiments on sperm whale oil, the esters of fatty acids with oleyl-, and cetyl alcohol, conducted by Somekawa⁽³⁾, sperm whale oil and oleyl oleate had seborrhea producing activity upon the rats, but cetyl oleate, oleyl palmitate, and hydrogenated sperm whale oil (iodine value 1.22) had no property producing seborrhea.

However, we assumed that higher alcohols which had ester formed with fatty acids, would always become seborrhea-effective on the rats. With this view in mind, we prepared some higher alcohols and their esters with fatty acids in order to reexamine the seborrhea-forming property of these matters to the rats.

The results obtained were as follows :

- (1) As it had been already shown by Somekawa, synthetic oleyl oleate showed the seborrhea forming activity to the rats (Table 3).
- (2) Moreover, just as we had expected, oleyl stearate, cetyl oleate, octadecyl oleate, and partially reduced products of oleyl oleate, indicated the seborrhea forming activity upon the rats.
- (3) After the feeding experiments with oleyl oleate, and oleic acid's ester of partially reduced products of oleyl alcohol (the mixture of oleyl-, and octadecyl alcohol), the rats were put to death to analysis the properties of their body fats.

It can be seen in Table 5 that viscera and meat oil of the administered rats were lower in the saponification value than those of normal rats and contained large amounts of unsaponifiable matter.

I. 緒 言

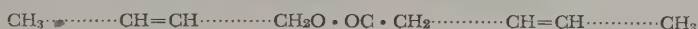
大量の抹香鯨油を白鼠に与えると Seborrhea (皮脂漏症) を生ずることは佐橋⁽¹⁾により古くより認められたことである。その後染川⁽²⁾はこの問題について多くの報告を行い、抹香鯨油投与時のセボレヤ発生を検討した。即ち同氏の得た結果のうち高級アルコール及びその脂肪酸エステルとセボレヤ現象との関係に関する部分を要約すると、

(1) 抹香油中に含まれるオレイル・アルコールを分取して、白鼠に与えてもセボレヤは起らず、オレイル・アルコールが原油中に存在しているような形、つまりオレイル・オレエートの如き結合をなす時これを大量に与えるとセボレヤは生ずる。但しオレイル・パルミネート及びセチル・オレエートを授与してもこの症状は認められぬ。

(2) 抹香油の還元物はセボレヤを生ぜぬが、飼料中 15 % 添加すると白鼠は斃死する。

(3) Oleyl-Cinnamate, Cholesteryl-Oleate 及び鯊油脂脂肪酸のコレステロール・エステル等は抹香油同様のセボレヤを発生する。

以上の如き結果より染川は抹香油大量授与によるセボレヤ発生には次式の如き構造を必要とすると結論している。



即ち上記のようなエステル結合の両側に必ず 1 ケづつの二重結合を有することが必要条件であるというのである。

ところで筆者等は本研究の第Ⅷ報⁽³⁾において、通常の脂肪酸はその不飽和性を増しても栄養価に何ら悪影響を及ぼさないことを認めている。即ち不飽和性と毒性との間には特に関係はないとし、この事は高級アルコールについても同様ではないかと考えた。しかるに上記染川の試験ではセチル・オレエート、オレイル・ステアレートはセボレヤを生じないのに対し、オレイル・オレエートのみはセボレヤを生じ、筆者等の根本的な考えとは異っている。そこで筆者等はアルコールの不飽和性とセボレヤの発生は無関係であろうと考えた。つまりオレイル・アルコールに限らず、高級アルコールは不飽和性の有無にかかわらず、高級アルコールであるということだけで毒性を示し、その脂肪酸エステルはセチル・オレエートやオレイル・ステアレートのような形の場合でもセボレヤは発生し、更にオレイル・オレエートを水添したものでもセボレヤにかゝるであろうと予想した。この考えを証明するため、まづ予備試験として抹香鯊油より分離したオレイル・アルコール及び本アルコールと純オレイン酸より合成したオレイル・オレエートの毒性を白鼠により測つたところ、染川の認めている如く、オレイル・アルコールには相当の毒性が認められ、白鼠は何れも斃死したがセボレヤは現れなかつた。一方オレイル・オレエート授与群は何れもセボレヤ症状を呈し斃死する。なおこの際飼料中 10 % の試料を添加してもセボレヤは起らず、15 % ではじめてセボレヤとなつた。そのため以後の試験は何れも 15 % 授与により行つた。

なお染川は前記の如く抹香油の水添物はセボレヤを生じないと報じているが、この際同氏の使用した水添物は沃素価 1.22 で殆んど極度硬化に近いものであつた。そこでこの結果が正しいものとすればオレイル・オレエートを部分水添したものはある程度のセボレヤ症状を呈し、不飽和度の減少につれて、毒性は弱められる筈と考えられる。

但しこの際、直接オレイル・オレエートを還元すると生成物の融点が上り、白鼠が食下し得ぬこと、あるいはたとえ食下しても白鼠の体温より融点が高いと体内で融けず、吸収が不良となる恐れがある。そこで筆者等はオレイル・アルコールを部分水添及びオクタデシル・アルコール迄極度硬化し、このものにオレイン酸をつけたものを試料とした。つまり、染川の報告によればこのような試料を用いても同氏のいう両側の二重結合中一方は半減又は消失している故、セボレヤの発生は沃素価が減じたものでは遅れ、又オクタデシル・オレエートでは全く起らぬ筈である。ところが筆者等の試験結果ではこの両者は全く同時期に殆んど同様なセボレヤ症状を呈し、白鼠は何れも斃死した。(Fig 1) なお念のためオレイル・オレエートを直接部分水添したものについても試験を行つてみたが同様セボレヤを呈し斃死した。

更に筆者等はオレイル・ステアレート及びセチル・オレエートを合成し、試験を行つたがこれまた染川の報告とは異り、何れもセボレヤを呈し斃死した。(Fig 2)

またオレイル・オレエートを授与し、セボレヤを起して斃死した白鼠の筋肉に含まれる粗脂肪を分離し、

その一般特数を調べたところ、鹼化価は 133.90 を示した。

なお本結果の正確を期するため、同様試験を 3 回繰返したが何れの結果も略々同様であった。

以上の結果よりして筆者等はオレイル・アルコールの白鼠に対する毒性はかなり強いがセボレヤは生じないこと、またオレイル・オレエートはセボレヤを生ずること、以上 2 点においては染川と全く同一の結果を得たが、

(1) セチル・オレエート及びオレイル・ステアレートに白鼠に与えてもセボレヤは生ずる。

(2) オレイル・アルコールの部分水添物、即ちオレイル・アルコールとオクタデシル・アルコールとの混合物、及びオクタデシル・アルコールとオレイン酸のエステルはセボレヤとなる。

(3) オレイル・オレエートの部分水添物、即ち二重結合を消失したもの及びもとのまゝの形のものの混合物もセボレヤを生ずる。

以上の点については染川の実験とは全く異つた結果を得た。

II. 実験の部

A. 供試品：

(1) **オレイン酸エチル**：常法により得たツバキ油混合脂肪酸より鉛塩アルコール法により固体酸を分離し液体酸部分をエチル・エステルとし分溜使用した。

(2) **オレイル・アルコール**：抹香皮油不飽和物に 3 倍量のアセトンを加え、2°C に一夜放置し、析出する固体部分を濾別した後、減圧のもとに炭酸ガス気流中でアセトンを追出し、真空蒸溜を行い、178°C ~ 182°C (3mm) の溜分を集めた。

(3) **オレイル・オレエート**：上記オレイル・アルコール及びオレイン酸エチルより得たオレイン酸の当量混合物を枝つきフラスコに入れ、炭酸ガスを通じつゝ、減圧 (12mm) のもとに 180°C に 8 時間加熱し、生成する水を除きつゝオレイル・オレエートを合成せしめ、更にこれを温メタノールで振盪し、未反応のオレイル・アルコール及びオレイン酸を除去した。

(4) **オレイル・アルコール部分水添物とオレイン酸のエステル**：オレイル・アルコールをブローン酸のもとに常圧で還元し、沃素価 55.63 とし、オレイル・アルコール及びオクタデシル・アルコールの混合物を作り、これとオレイン酸よりエステルを合成した。

(5) **オクタデシル・オレエート**：オレイル・アルコールを同様極度硬化し、沃素価 2.03 まで下げた後エステルとした。

(6) **オレイル・オレエート部分水添物**：オレイル・オレエートを同様にして還元した。

(7) **セチル・オレエート**：市販セチル・アルコールをアセチル化し真空蒸溜により分溜したもの（鹼化価 192.80, 理論値 197.56）と、オレイン酸より合成した。

(8) **オレイル・ステアレート**：ステアリン酸は市販品をメチル・エステルとし分溜したもの（鹼化価 190.25, 理論値 197.56）を用い、本品とオレイル・アルコールより合成した。

これ等試料の一般特数は Table 1 の如くである。

第 1 表 供試油の一般特数

Table 1. Analysis of the samples used in the experiments.

供試油名 Sample oils	酸 価 Acid Value	沃 素 価 Iodine Value	鹼 化 価 Sap. Value	不飽和物 (%) Unsat. matte.
(1) オレイン酸エチル (対照) Ethyl ester of oleic acid (control) (理論値, theoretical)		79.87 (81.75)	182.30 (180.69)	

(2) オレイル・アルコール Oleyl alcohol (理論値, theoretical)		92.77 (94.71)	Acetate 178.68 (180.90)	
(3) オレイル・オレエート Oleyl oleate (理論値, theoretical)	1.25	93.06 (95.42)	107.68 (105.62)	49.85 (48.73)
(4) オレイル・アルコール部分水添物と オレイン酸のエステル Oleic ester of partially reduced products of oleyl alcohol	2.56	74.06	103.78	49.96
(5) オクタデシル・オレエート Octadecyl oleate	1.43	46.66	108.06	51.40
(6) オレイル・オレエート部分水添物 Partially reduced products of oleyl oleate		54.26		
(7) セチル・オレエート Cetyl oleate (理論値, theoretical)	1.62	55.36 (52.10)	109.87 (110.66)	42.30 (46.16)
(8) オレイル・ステアレート Oleyl stearate (理論値, theoretical)	1.79	46.90 (47.36)	108.37 (104.87)	48.83 (48.56)

B. 試験方法 :

体重 80g 程度の白鼠に下記組成の無脂肪食 1 日 8.5g を給与飼育し, 毎日試料油 1.5g (15%) をゾンネで経口投与し, 白鼠の状態を観察した。

第 2 表 飼 料 組 成 (%)

Table 2. Ingredients of diets (%)

	基本 飼料 Basal diet	試験 飼料 Test diet
精製白米粉 Polished rice powder	67	67
脱脂カゼイン Casein (Ether extracted)	10	10
乾燥ビール酵母 Dried beer yeast	5	5
マ氏塩 McCollum salts mixture	3	3
試料油 Sample lipid	0	15
	85	100

マグロ肝油 (1% 酒精溶液)

Liver oil of tuna (1% Et-OH soln.) 1 drop/day

C. 飼育結果 :

Exp 1. まず予備試験としてオレイル・アルコール及びオレイル・オレエートについて飼育試験を行った。

第 3 表 飼 育 結 果 (雄鼠)

Table 3. Feeding records of male rats (Period : From May 26 to June 5, 1953)

供試油 Type of fat fed	体重 Body weight (g)		体重の増減 Gain or loss in body weight	同 平 均 Average gain in weight (g)	セボレヤ発生 の有無 Forming of Seborrhea
	試験開始時 Initial	同終了時 Last day			
無添加 (対照) None (Fat-free basal)	108	120	12	13	
	93	107	14		

(1) オレイン酸エチル Ethyl ester of oleic acid (control)	101	122	21	22.6
	112	130	18	
	117	135	18	
	110	139	29	
	117	144	27	
(2) オレイル・アルコール Oleyl alcohol	111	100	-11 (died on 5th day)	⊖
	113	110	-3 (died on 5th day)	⊖
	109	109	0 (died on 2nd day)	⊖
	102	97	-5 (died on 5th day)	⊖
	105	103	-2 (died on 5th day)	⊖
(3) オレイル・オレエート Oleyl oleate	106	100	-6 (died on 10th day)	⊕
	111	116	5 (died on 5th day)	⊕
	115	104	-11 (died on 10th day)	⊕
	110	111	1 (died on 7th day)	⊕

本結果を見るにオレイル・オレエートを授与した白鼠は何れも烈しいセボレヤ症状を呈し 10 日以内に死亡した。一方オレイル・アルコール授与群はセボレヤにはならなかったが 5 日以内に死亡し、毒性はオレイル・オレエートよりも強いように思われた。

Exp 2. 次に試料 No. 4, 5 として示したオレイル・アルコール水添物とオレイン酸のエステルについて試験を行い、Table 4 に示すような結果を得た。

第 4 表 飼 育 結 果

Table 4. Feeding records (Period : From September 10 to 20, 1953)

供 飼 油 Type of fat fed	白鼠の系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g)		体重の増減 Gain or loss in body weight (g)	同 平 均 Average gain in weight (g)	セボレヤ発 生の有無 Forming of seborrhea
			試験開始時 Initial	同終了時 Last day			
無添加 (対照) None (Fat-free basal)	B	♂	110	114	4	6	
	B	♀	96	102	6		
	B	♀	85	95	10		
	C	♀	105	109	4		
(3) オレイル・オ レエート Oleyl oleate	B	♀	90	71	-19 (died on 3rd day)		⊕
	B	♀	95	98	3 (died on 8th day)		⊕
	B	♂	76	68	-8 (died on 8th day)		⊕
	D	♀	126	98	-28 (died on 10th day)		⊕
(4) オレイル・ア ルコール部分水添物と オレイン酸のエステル Oleic ester of partially reduced products of oleyl alcohol	B	♀	89	80	-9 (died on 10th day)		⊕
	B	♀	92	73	-19 (died on 9th day)		⊕
	C	♀	90	63	-27 (died on 10th day)		⊕
	D	♀	111	101	-10 (died on 10th day)		⊕
(5) オクタデシル ・オレエート Octadecyl oleate	B	♀	92	81	-11 (died on 10th day)		⊕
	B	♀	91	68	-23 (died on 10th day)		⊕
	C	♀	81	71	-10 (died on 8th day)		⊕
	D	♀	106	110	4 (died on 4th day)		⊕

即ち何れの群もセボレヤ症状を呈し、10 日以内に死亡した。(写真参照 Fig 1)

(I) (II) (III) (IV)

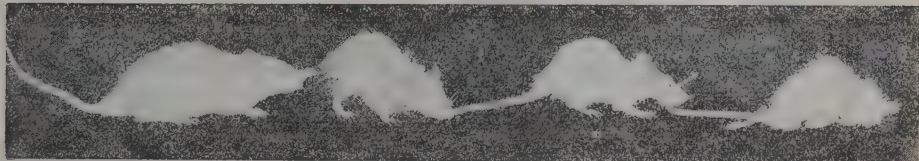


Fig. 1 Test rats, each fed with different type of samples : fat-free basal diets for I, oleyl oleate for II, oleic ester of partially reduced products of oleyl alcohol for III, octadecyl oleate for IV.

なおこれ等セボレヤを呈した白鼠の内臓及び筋肉を別々に芒硝と練り、エーテルで粗脂肪を分ち、その一般性状を調べたところ、次表の如き結果を得た。

第 5 表 供試白鼠体各部油脂の一般特徴

Table 5. Analysis of the rats body fats after feeding experiments.

供試油 Sample oil	白鼠の体脂 Rats body fat	鹸化価 Sap. Value	沃素価 Iodine Value	不鹸化物 % Unsap. matter (%)	混合脂肪酸 Mixed fatty acid			不鹸化物 Unsap. matter	
					沃素価 Iodine Value	中和価 Neut. Value	平均分子 量 Mol. wt.	沃素価 Iodine Value	アセテートの 鹸化価 Sap. Value of acetate
(3) オレイル・オレエート Oleyl oleate	内臓油 Viscera oil	113.77	87.64	43.20	90.47	190.90	293.91	87.08	100.39
	筋肉油 Meat oil	133.90		60.48		200.63	279.38		30.13
(4) オレイル・アルコール部分水添物とオレイン酸のエイテル Oleic ester of partially reduced products of oleyl alcohol	内臓油 Viscera oil	93.56	70.85	45.35	94.40	203.14	276.20	57.00	105.04
	筋肉油 Meat oil	130.59		42.65		215.50	260.36		32.08
(5) オクタデシル, オレエート Octadecyl oleate	内臓油 Viscera oil	110.01	56.81	44.33	96.19	213.17	263.17	8.76	135.52
	筋肉油 Meat oil	180.90		23.33		172.35	325.54		65.62

即ち内臓及び筋肉中に含まれる粗脂肪は何れも鹸化価低く、多量の不鹸化物を含むことを認めた。また内臓油の沃素価は投与試料の沃素価の減少に比例して低くなり、不鹸化物の沃素価についても同様のことを認めた。なおオレイル・オレエートを与えた筋肉油については再試験を行つたが、鹸化価 127.38 なる値が得られた。

Exp 3. 次にセチル・オレエート, オレイル・ステアレート及びオレイル・オレエートの部分水添物について試験を行い、Table 6 に示す結果を得た。

第6表 飼育結果

Table 6. Feeding records (Period : From December 15 to 28, 1953)

供試油 Type of fat fed	白鼠の系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g)		体重の増減 Gain or loss in body weight (g)	セボレヤ発生の有無 Forming of seborrhea
			試験開始時 Initial	同終了時 Last day		
(6) オレイル・オレエート部分水添物 Partially reduced products of oleyl oleate	M	♀	78	79	1 (died on 6th day)	
	M	♀	64	64	0 (died on 2nd day)	
	M	♂	69	65	-4 (died on 6th day)	
	M	♂	100	88	-12	
(7) セチル・オレエート Cetyl oleate	M	♀	75	70	-5 (died on 6th day)	⊖
	M	♀	78	75	-3 (died on 6th day)	⊕
	M	♂	69	66	-3 (died on 4th day)	⊕
	M	♂	103	101	-2 (died on 7th day)	⊕
(8) オレイル・ステアレート Oleyl stearate	M	♀	87	60	-27 (died on 13th day)	⊕
	M	♀	69	61	-8 (died on 7th day)	⊕
	M	♂	79	67	-12 (died on 6th day)	⊕

即ち染川が得た結果とは全く異り、何れもセボレヤを呈し斃死した。(写真参照 Fig 2)

(I)

(II)

(III)

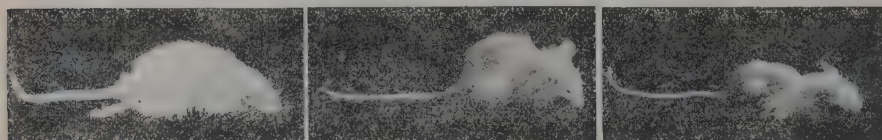


Fig. 2 Test rats, each fed with different type of samples : partially reduced products of oleyl oleate for I, cetyl oleate for II, oleyl stearate for III.

Ⅲ. 考 察

以上の結果より考察するに、抹香油の大量投与によるセボレヤの発生は、染川の認めたごとく、高級アルコールと脂肪酸がエステル結合をする場合その両側に1ケずつの二重結合を必要とするとはいえない。即ち高級アルコール及び脂肪酸はその不飽和性の有無にかかわらず、単にエステル結合のものであれば、何れもセボレヤを呈し、諸君が述べた著者等の予想が正しかったといえる。但しこの際脂肪酸の分子量が非常に小さい場合は如何なる結果となるか、試験を行わなかったため結論出来ぬが、少くも $C_{10} \sim C_{18}$ 程度の脂肪酸においては上記の結論は間違いない。

では染川は何故筆者等と異つた結果を得たかというに、オレイル・パルミネート、セチル・オレエートに於いて詳細な実験を行わなかったため、抹香油元油に対しては極度酸化したり、融点が高すぎるため取り違へたのではないかとと思われる。

また前記に加え筆者等はオレイル・オレエートを投与し、セボレヤを呈させた鼠の肉中の脂肪を抽出し、その脂肪酸が高度に不飽和であることを示したが、力を出したオレイル・オレエートを母にセボレヤを呈した白鼠の毛に含まれる脂肪酸よりオレイル・アルコール及びセチル・アルコールを分離して

いる。このことを結びつけて考える時、オレイル・アルコールを大量投与した白鼠は体内でこれ等エステルが分解が円滑には行われず、エステルが体組織に蓄積され、これがセボレヤ発生の直接原因となるように思われる。なお少量のものを与えた場合どの程度の栄養価ないし毒性を有するかは今後に残された問題である。

IV. 摘 要

抹香鯨油を大量投与した白鼠に発生するセボレヤの原因を突止めるため、白鼠を用いて試験を行い、次の結果を得た。

(1) 抹香鯨油に含まれるオレイル・オレエートは白鼠に対してセボレヤを生ぜしめる。一方オレイル・アルコールはセボレヤを起さしめぬが、その毒性はオレイル・オレエートよりも強いように思われる。

(2) オレイル・アルコールの部分水添物（即ちオレイル・アルコール及びオクタデシル・アルコールの混合物）及び極度硬化したオクタデシル・アルコールとオレイン酸のエステル又はオレイル・オレエートの部分水添物は何れも顕著なセボレヤを起す。またオレイル・ステアレート、セチル・オレエート等を投与した白鼠にも同様セボレヤが発生し何れも斃死した。これ等の結果は従来出されていた築川の報告とは全く異なるものである。

(3) オレイル・オレエート大量投与によりセボレヤを生じた白鼠の内臓及び筋肉に含まれる粗脂肪は酸化価低く、多量の不飽和物を含むところより考え、与えたオレイル・オレエートがそのまゝの形で組織中に蓄積し、それがセボレヤ発生の原因となるように思われる。

本研究を行うに当りオレイル・アルコールの入手については日本水産株式会社研究所、及び太平洋漁業株式会社研究所の格別の御配慮をわづらわした。また終始御指導を賜った東秀雄博士、動物試験に尽力された荒井君枝氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Sahashi, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **20**, 245 (1933) **23**, 264 (1934)
- 2) E. Somekawa, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **21**, 149 (1933) **35**, 121 (1938) **38**, 304 (1941) **38**, 497 (1941) **39**, 313 (1942) **39**, 410 (1942) **42**, 67, 72 (1947) **44**, 74 (1949)
- 3) T. Kaneda and S. Ishii, Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries **19**, 171 (1953)

南水洋産 *Ophiodon* sp. の脂肪酸組成

金田 尚志・石井清之助

(東海区水産研究所)

The Component Fatty Acids of *Ophiodon* sp.

Takashi KANEDA and Seinosuke ISHII

During the Antarctic whaling expedition of the 1951—52 season a fish was recovered in a fairly good condition from the stomach of a sperm whale siezed by a catcher-boat of the Kyokuyo Whaling Company on January 19, 1952. The fish was brought home to be identified as a species of *Ophiodon* that occurs in the coastal region of the Antarctic.

The authors, thereupon, separated the body oil from the fish to study the components of fatty acids of the oil.

The procedures and results of the experiments are as follow:

I. Preparation of the oil.

The body oil was prepared from the abdominal region by boiling it with hot water. In order to extract the oil from the residue of the tissue, water contained in the residue was distilled with alcohol-benzol mixture. The oils thus obtained were put together.

II. Properties of the oil.

(a) Analytical data of the oil is shown in Table 1. From these results, it is evident that this oil showed an iodine value lower than that of usual fish oils, though it contained a small amount (ca. 3.7%) of highly unsaturated fatty acid.

(b) The mixed fatty acids yielded 9.24 per cent. of "solid" acids and 90.76 per cent. of "liquid" acids when tested by Bertram's method.

(c) Analytical data of fractional distillation of "liquid" acids (Table 2) indicates that the "liquid" acids consisted mainly of oleic series, of which number of carbon were mostly C_{16} and C_{18} .

I 緒 言

1952 年 4 月水産庁調査研究部川上技官は南水洋産マッコウ鯨の胃の中より現れた魚が余り消化されていなかった為冷凍にして持帰つた。

この魚を見ると、外観がかつて筆者等が脂肪酸組成を検索したアブラボウズに極めて類似していた。

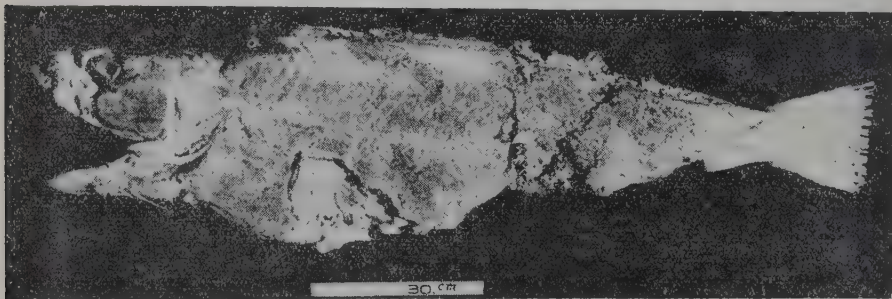
また試みに腹肉を切つてみるとアブラボウズ同様白味の魚であり、しかも油をかなり多量に含んでいるようであつた。

そこで阿部宗明博士に検索をお願いしたところ、*Ophiodonidae* に属することが判明した。この *Ophiodonidae* に属するものは、北太平洋には棲息するが、日本近海にはいないとのことである。

そこで本肉の一部より魚油を分取し、常法により特数を測定したところ、アブラボウズ同様魚油としては、かなり沃素価低く、高度不飽和酸の含量は僅かであり、しかも飽和酸を 10% 程度しか含んでおらず、分別

蒸留の結果では主として C_{18} 以下の酸より成ることを知った。

この等の事実及び先に行つたアブラボウズ体油の組成等を併せ考え、筆者等は魚油はかならずしも不飽和度の高いものばかりが多いとは限らず、かなり沃素価の低い一群もあるのではないかという考えを持つのである。



Ophiodon sp. obtained from the stomach of a sperm whale

II 実験之部

A. 供試魚及び採油法；1952年1月19日南緯30度1分西経148度53分の地点で極洋捕鯨所屬第15京丸が捕獲した体長50フィート、雄のマッコウ鯨の胃中より現れた *Ophiodon* sp. を冷凍にして持帰り、試料とした。

本魚は体長136cm、体表面はやゝ消化していたため、表面を削り、腹部肉3.7kgを用い先ず煮取により、215gの油を分ち、残滓にベンゾール及びアルコールを加え、所謂三元法により、更に採油し、350gの油を得、総計565gを得た。(試料に対し15%)

なお肉の一部を脱水芒硝と混和し、エーテル抽出により粗脂肪を定量したところ、17.2%なる値を得た。

本油は淡黄色液状油で、室温で固体脂を殆んど析出しない。

B. 一般特徴；本油の特徴は Table 1 の如くである。

Table 1. Properties of the body oil of *Ophiodon* sp.

Crude oil (%)	17.2	Hexabromide Value	13.9
N_D^{40}	1.4660	Polybromide from mixed acids (%)	12.5
Acid Value	6.06	Highly unsaturated acids from mixed acids (%)	3.75
Iodine Value	96.5	Unsat. matter (%)	1.60
Sap. Value	150.55		

C. 固体酸及び液体酸の分離；本油を常法により鹼化し混合酸を分ち、鉛塩アルコール法により、固体酸を分つたところ、液体酸が混在したため、更に Bertram の方法により分別し、結局全脂肪酸に対し9.24%の固体酸と90.76%の液体酸を得た。

本固体酸の沃素価は7.03であり、またこの固体酸の中和酸は237.45であつた。この値より平均分子量を求めると、270.46となる。いま仮りに二重結合1コの固体不飽和酸が、固体酸中に混在するものとすれば、固体酸中7.49%含まれていることになり、全混合脂肪酸に対しては0.69%となる。ゆえに真の飽和酸量は8.55%となる訳である。

D. 液体酸メチル・エステルの分別蒸留；固体酸を除去した液体酸部分は常法によりメチル・エステルとし、真空蒸留に附し、Table 2 に示すごとき値を得た。

Table 2. Fractional distillation of methyl esters of the "liquid" acids (203.4 gm.)

No.	Temp. °C	Press. (mm. Hg)	Yield(gm.)	Iodine Value	Sap. Value	Mol. wt.
1	155—165	5	14.8	69.83	220.73	254.19
2	165—170	5	24.8	78.29	212.87	263.58
3	170—175	5	19.0	92.01	211.86	264.83
4	175—180	5	65.2	99.70	201.16	278.92
5	180—180	5	21.3	105.23	190.34	294.78
6	190—195	5	27.4	111.30	190.77	294.11
7	195—200	5	19.4	157.85	197.89	283.53

Residue 11.1

203.0 gm.

以上の結果より見るに液体酸は大部分 C_{16} 及び C_{18} 酸で、しかも二重結合 1 コのものを多量に含むことを認めた。

Ⅲ 摘 要

南水洋産 *Ophiodon* sp. の腹部肉より生肉に対し 17% に当る 体油を分ち、その性状を調べたところ、

- 1) 沃素価は 96 程度で高度不飽和酸含量は 3.7% 程度であつた。
- 2) 固体酸の含量は一般魚油に比し少く、10% 以下である。
- 3) 液体酸は大部分 C_{16} 及び C_{18} 酸よりなり、一般魚油のごとく、炭素数の多い脂肪酸を余り含んでおらぬ。

本試験を行うに当り、試料の提供をうけた水産庁川上技官、検索をお願いした阿部宗明博士に厚く謝意を表す。

深海産鮫カエルザメ (*Heteroscyrnus longus* Tanaka)

の ビ タ ミ ン A 含 量*

東海区水産研究所 東 秀 雄・平尾秀一・山田充阿弥・菊 地 嶺

Vitamin A Content of "Kaeruzame", *Heteroscyrnus longus* Tanaka,
a Kind of Deep Sea Sharks

Hideo Higashi, Shûichi Hirao, Juami Yamada and Ryô Kikuchi

Tokai Regional Fisheries Research Laboratory

I 緒 言

カエルザメ *Heteroscyrnus longus* Tanaka はオンデンザメ科 (*Scymnorhinidae*) に属し**, 神奈川県および静岡県における深海底延縄で水深500~600mの処で一般の深海産サメとともに混獲せられている。

一般の深海産サメ類***の肉は含油量が低く、「足」が強いので煉製品の原料として用いられているが、カエルザメの肉は煉製品とする場合「足」がないため、焼津ではこのサメを「おぼけ」と称している。著者等が最初カエルザメを試料として入手したのは昭和24年であるがそのおりは肝臓その他の内臓の脂質を調査しカエルザメの肝臓、腎臓、脾臓、脾臓、卵の脂質のA濃度は他の深海産サメ類のそれに比し甚だ高いことを報告した¹⁾。

一方著者等は深海産サメ類の肝油の性状について研究を続けて来たが、カエルザメ肝油は他の深海産サメ類肝油とは著しく異つた性状を有することからカエルザメにおいては脂質ならびにAの代謝がその深海産サメ類と著しく異なるべきを想い、カエルザメの肉について脂質ならびにAの含量を測定したところ、カエルザメの肉は頗る含油量が大で、しかもA濃度が高いことがわかつた。

著者等の知る範囲ではカエルザメの肉のA含量は魚類中これに及ぶものではなく一般魚肉の数十倍ないし数百倍に達しカエルザメに匹敵するものは円口類のカワヤツメ (ヤツメウナギ) があるのみである。

カエルザメは現在のところその漁獲量は微々たるものであるが、漁獲されているカエルザメは大きさがほぼ等しい成魚のみであつて、小型のものはほとんど漁獲されていないから、カエルザメ本来の棲息所は他の一般の深海産サメ類とは異つたところであろうと想像する。漁場調査によりカエルザメの本格的漁場が発見され多量に漁獲されるならば油脂およびA資源として注目すべきものとならう。

II 試 料

大磯および焼津で深海底延縄で漁獲されたカエルザメを購入し試料とした。大磯産のものは1953年10月2日、焼津産のものは同年12月22日に水揚げされたものである。

III 実験結果および考察

(1) 魚体測定結果

本研究に使用した2尾のカエルザメの魚体測定結果を第1表に示す。

第1表

カエルザメの魚体記録

試料番号	性別	体長	体重	肝臓重量	採集地および年月日
I	♂	83	4,900	800	1953.10.2 神奈川県大磯
II	♂	87	5,570	820	1953.12.22 静岡県焼津

ここに示したカエルザメの肝臓重量は体重の16.3%

* 東海区水産研究所業績B第134号

** 本邦産の同一科中のサメにはオンデンザメ (*Somniosus pacificus* Bigelow et Schroeder) およびヨロイザメ *Scymnorhinus licha* (Bonnaterre) 等がある。

*** アイザメ (*Centrophorus* spp.), ヘラツノザメ (*Deania* spp.), ユメザメ (*Centroscyrnus owstoni* Garman) ヨロイザメ等



写真 1. カエルザメ *Heteroscymnus longus* Tanaka 大磯産

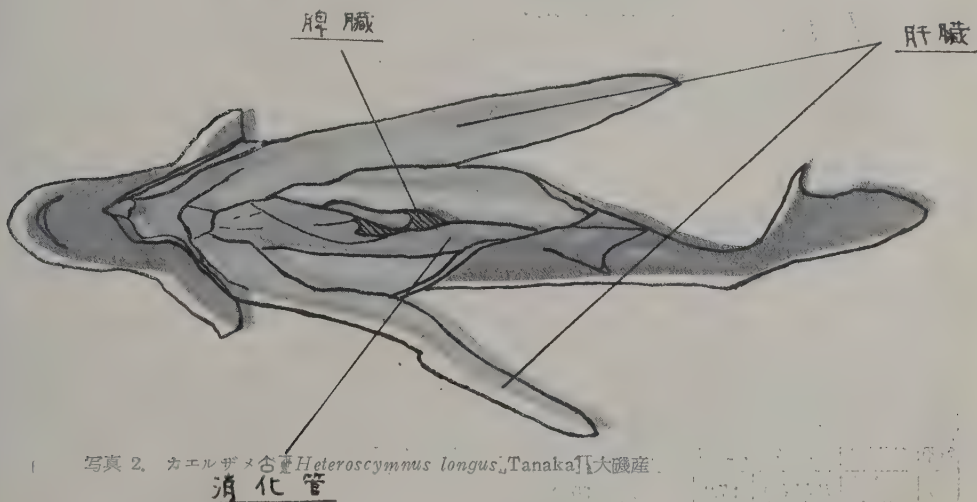


写真 2. カエルザメ *Heteroscymnus longus* Tanaka 大磯産

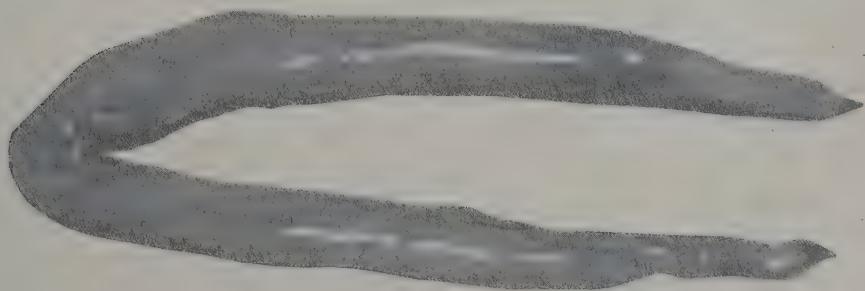
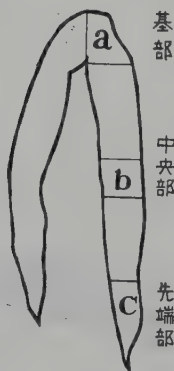


写真 3. カエルザメの肝臓

および14.7%で、さきに試料とした雌魚の肝臓重量も体重に対し10.7%であつて、スクアレンを含有する深海産のサメの中では体重に対する肝臓の割合が小なる部類である²⁾。肝臓は写真に示す如く、先端が尖つた細長い2葉よりなつており、色は赤褐色である。^{*}

(2) 肝臓の含油量およびA含量

第1図の如く肝臓を区分し、そのA濃度を測定した結果を第2表に示す。



第1図
カエルザメ肝臓の試料採取部位を示す。

第2表

カエルザメ肝臓のA含量

試料番号	採取法	肝臓の部位	肝油の収量%	含油量%	肝油のA濃度 (Oser補正值) U.S.P.U./g
I	煮取	基部(a)	27.2		3820
		中央部(b)	49.5		5560
		先端部(c)	57.3		2890
	煮取脂をエーテル抽出	基部(a)	35.3		9540
		中央部(b)	19.3		14900
		先端部(c)	17.4		13500
II	原肝臓をエーテル抽出した場合の計算値	基部(a)		62.5	7050
		中央部(b)		68.8	8030
		先端部(c)		74.7	2990
	エーテル抽出	基部(a)		72.7	16700
		中央部(b)		80.5	15600
		先端部(c)		71.0	14600

Aの値は不純化物のE325m μ にOser補正を施した値をもつて示した。

試料魚Iの方は試料肝臓を磨砕し少量の水を加えて

^{*} スクアレンを含有する一般の深海産サメの肝臓の色は乳白色である。

湯煎上に加熱し、滲出せる油を分離した後残渣を脱水芒硝とエーテルを用いて抽出した。

試料魚IIの方は試料肝臓をそのまま脱水芒硝とエーテルにより抽出した。肝臓の部位により含油量、肝油のA含量が異なることはアブラザメ (*Squalus suckleyi* (Girard))³⁾の場合と同様である。われわれの試料としたカエルザメ肝油のA濃度はアブラザメの雌の大型魚の肝油と同程度であり、ビタミンD油原料として有利なものである。

(3) 腎臓、眼球のA含量

腎臓、眼球のA含量を第3表に示す。

第3表

カエルザメの腎臓および眼球のA含量

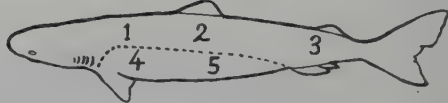
試料番号	腎 臓			眼 球		
	重量g	含油量%	油のA濃度 U.S.P.U./g	重量g	組織100g中のA 当量A.L.U.	眼球1コ 中のA I.U.
I	44.5	0.93	11600	6.4	1790	114
II	60	1.91	516	6.0	1980	118

腎臓、眼球のA含量は他の一般のサメ類の場合と大差ない。

(4) 肉のA含量

魚体より皮、血合肉を除いた後第2図に示す部位より試料肉を採取し含油量、A含量を測定した結果を第4表に示す。

第2図



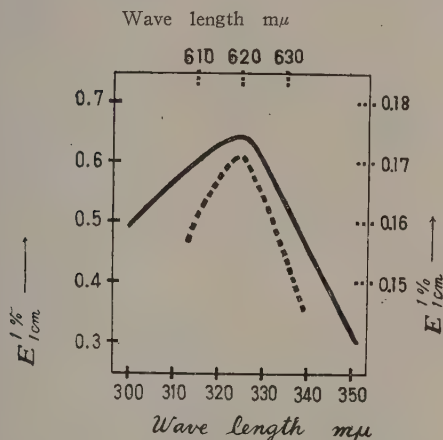
数字はカエルザメ試料肉の採取部位を示す。

Aの測定は平尾等の方法⁴⁾によつた。第4表に示す如くカエルザメの肉中のAの含量が驚異的に高いのであるか否かをさらに確かめるためカエルザメ肉不純化物の紫外部吸光曲線およびSbCl₃反応による呈色物の吸光曲線を画いてみた。その結果は第3図に示すとおりで紫外部の吸収極大は325m μ 、SbCl₃呈色物の吸収極大は620m μ にあり、吸光曲線はA特有の形状を明瞭に示すから測定結果は十分信用できるものと考えられる。

第4表にみる如く普通肉のA含量は試料魚Iの方は

第 3 図

カエルザメ肉油不燐化物および不燐化物の $SbCl_3$ 呈色物の吸光曲線



9,120~15,700 I.U./100g で、試料魚Ⅱの方は血合肉 5,750~17,000 I.U./100g、普通肉 17,000~26,800 I.U./100g で極めて高く、円口類のカワヤツメの肉に匹敵し、魚類中、肉に A 含量の高いものと知られているウナギよりも遙かにまさっている*。

肉の含油量も油の乗り切った大羽 イワシのそれに匹敵する。一般の深海産サメ類の肉の含油量は常に 0.2~0.6% であるが、肉の含油量もこれらのサメ類とは著しく異っている。カエルザメの肉を煉製品にする場合「足」がないのは含油量が高過ぎることも確か一因である。

(5) A の体中分布

以上の実験結果からカエルザメの肝臓と肉における A 含量の比を計算してみると第 5 表の如くでカエルザメも他のサメ類¹⁵⁾と同様に体中の A の大部分は肝臓に集積していることがわかる。多数の魚種の成魚についての著者等の実験結果によると魚種により体中の A の分布状態に 2 つの型がある。第 5 表中にその例を掲げた。すなわち第 1 の型は A の大部分を肝臓もしくは肝臓と幽門垂に集積しているもので、肉中の

第 4 表

カエルザメ体各部肉の A 含量

試料番号	部位	含油量 %	肉中の油の A 濃度 I.U./g	肉 100g 中の A I.U.
I	1	16.6	872	14460
	2	15.8	994	15700
	3	16.8	606	10200
	5	18.05	505	9120
II	1	18.85	1200	22700
	2	18.52	1390	25800
	3	16.96	1550	26400
	4	23.07	1160	26800
	前部血合	13.86	856	17000
	尾部血合	18.11	318	5750

A の総量は肝臓のそれの十数分の一ないし数百分の一に過ぎず、肉の A 含量も低いのが普通である。一般のサメ類、カツオマグロ類、カレイヒラメ類その他多く

第 5 表

肝臓(または肝臓と幽門垂)中の A 総量を 100 とした場合の肉中の A 総量の割合

魚 種		肉中の A 総量 [肝臓(または肝臓と幽門垂)の A 総量を 100 として示す]
第 1 型	カエルザメ I <i>Heteroscymnus longus</i>	7.36
	カエルザメ II	5.63
	アブラザメ <i>Squalus suckleyi</i>	0.4~0.6
	サケ <i>Oncorhynchus keta</i>	5.6
	マダイ <i>Pagrosomus major</i>	5.3
第 2 型	カツオ <i>Katsuwonus pelamis</i>	0.8
	マアナゴ <i>Leptocephalus myriaster</i>	328
	ウナギ <i>Anguilla japonica</i>	440
	カワヤツメ <i>Entosphenus japonicus</i>	436

の魚種はこれに属する。

第 2 の型は前者と反対に A の大部分を肉に保有し肝臓の A 保有量は肉の数分の一にすぎない。この型にはウナギ、マアナゴ等および円口類のカワヤツメが属し、いずれも肉の A 含量が相当に高い。

しかしカエルザメは前述のように A の体中における分布の状態は第 1 型の魚類に属しており、肝臓に大部分の A を集積しているながら、なおかつ肉の A 含量が第 2 型の魚類よりも遙かに高いことは甚だ興味深い。

上記の如くカエルザメは肝臓、腎臓、眼球の A 含量

* ウナギおよびカワヤツメの A 含量については別報に報告する。

は一般のサメ類とほとんど変わらないが、肉中にかくの如く驚異的にAを濃厚に含有することはカエルザメがAに関して特異な生理を営んでいるものと考えられる。その餌料を知りたいと考えて試料魚Ⅱについて検査したが、胃は空であつたので腸の内容物(褐色粘濁物15g)のA含量を測定し40i.u./100gなる値を得た。これだけの結果ではまだ何もいうことはできないが今後の機会に餌料についても調査したいと考えている。

摘 要

カエルザメの2個体につき肝臓、肉その他のA含量を測定した。

(1) 肝臓重量は体重の16.3~14.7%, 含油量は62.5~80.5%, 肝油のA濃度は2,990~16,700u.s.p.u./gであつた。

(2) 肉の含油量は15.8~23.1%, 肉油のA濃度は普通肉510~15,500i.u./g, 血合肉320~856i.u./gであつた。

(3) 普通肉のA含量は100g中9,120~26,800i.u.で甚だ高く魚肉中これに及ぶものはない。血合肉は100g中5,750~17,000i.u.であつた。

(4) カエルザメの肝臓中のAの総量と肉中のAの

総量とを計算すると肝臓100に対し肉5~7の割合である。

カエルザメは一般の魚類と同じく体中のAの大部分を肝臓中に貯蔵する型の魚でありながら、その肉のA含量が、主として肉にAを貯蔵するカワヤツメと匹敵するほど高いことは生化学上からも興味深い。

本研究にあたりサメの分類につきご教示を賜つた阿部宗明博士ならびに試料魚入手につき便を与えられた理研製油株式会社社長瀬戸博士に厚く謝意を表する。

なお本研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。

(昭29. 1. 25. 受理)

(経費著者負担)

文 献

- 1) 著者等：日水会誌 18, 8 (1953)
- 2) 東・金子等：日水会誌 19, 7 (1953)
- 3) 山村弥六郎その他：日水会誌 15, 1 (1948)
- 4) 平尾等：日水会誌 18, 2 (1952)
- 5) 著者等：日水会誌 18, 7 (1953)

魚肉のビタミンAに関する研究—I. 魚体の部位によるビタミンA含量の差異

平尾秀一・山田充阿彌・菊地嶺

(東海区水産研究所)

Vitamin A in Fish Meat—I.

Variation in the Vitamin A Content in Fish Meat by the Anatomical Locality

Shuichi HIRAO, Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

Because we Japanese are taking about 80 per cent of animal protein in the diet from marine products, it is important to know the amount of vitamin A contained in fish which may fluctuate depending on species, anatomical part, growth, season and other biological factors. However, a very few information are available for the vitamin A content in fish meat other than the liver and viscera of fish, though research on the latter items has made a considerable progress. In this connection it has been thought that the biochemical study of vitamin A distributed in different parts of the fish body may throw light on significance of fluctuation in the vitamin A content of fish, which would be almost inaccessible from studies on the liver and viscera alone. The present paper deals with the result from research conducted for these purposes. Relationship between the vitamin A and oil contents in fish is also discussed here. The following is a summary of important findings from the study.

1. Vitamin A differs in amount depending on the anatomical locality even in the same sample of fish. The difference was remarkable in some cases, but it was not in others (Tables 1, 2, 3 and 4).

2. The locality of meat where vitamin A was found rich varied from sample to sample of fish. It was observed that order of the vitamin A content was hardly constant with the general locality of the body even in the same or allied species.

3. However, when a deeper layer and a surface layer of the dorsal muscle of salmon were compared, vitamin A was determined higher with the former than with the latter (Table 2 and Fig. 1).

4. In case of big-eyed tuna, several layers of the anterior muscle were compared with the corresponding layers of the posterior body. As a rule, the vitamin A content was found higher anteriorly than it was posteriorly (Table 4 and Fig. 3).

5. Relationship between the oil content of white meat (F%) and the vitamin A concentration in oil (A in I. U. per gram) of the meat varied considerably depending on the anatomical locality. The relation may be represented by the following equation :

$$\log A = b - a \log F$$

where a and b are constant but vary depending on individual even of the same species (Fig. 4 and Fig. 5)

Judging from the above equation, the vitamin A content, i.e., AF, at an anatomical locality may be assumed that :

when $a > 1$, the lower the oil content is, the higher AF ;

when $a = 1$, AF is constant regardless of the oil content ;

when $a < 1$, AF is in proportion to the oil content.

The result obtained from our research has proved the existence of these three types of the relationship in accordance with the anatomical locality as well as species of fish.

緒 言

従来魚類或は鯨類の内臓殊に肝臓中のビタミンA含量については相当に詳しく調査研究せられている。しかし可食部である肉のビタミンA含量に関しては殆ど調査が行われて居らず従来の食品分析表等にも魚肉及びその加工品のビタミンA含量は殆ど記載されていない状態である。云うまでもなく我々日本人は世界でも有数の魚食民族であつて食糧中の動物性蛋白質の約 80 %は魚介類から摂っているが、その反面厚生省の調査によると我國民のビタミンA摂取量の約 97 %以上は植物性カロチンであるとされ魚介類からのそれは全く問題にされていない。これは魚肉のビタミンA含量についての信頼すべき資料がないためであるが、我々がこの数年間本邦産の主要魚類の肉について研究した結果、魚肉は一般に牛豚肉に比し遙かに多量のビタミンAを含む事が明かとなった。これらの数値を計算に入れると前記の日本人の動物源のビタミンAの摂取量の割合は訂正を要することになる。

魚肉中のビタミンA含量は魚種、漁期、年令等の条件によつて可成の相違があるから食品としての見地からビタミンA含量を調査する上にも十分これらの条件は考慮に入れる必要があるが、又一方生化学的な見地から魚体中のビタミンAの消長を研究する場合、単に肝臓或は内臓中のそれを調べただけでは合理的な解釈のつきにくい諸問題も、この魚肉中のビタミンAの消長を研究する事により解決出来る点が多いと考えた。

本報に於ては魚体の部位によるビタミンA含量の差異及び体各部の肉の含油量とその脂質のビタミンA濃度との関係について得られた結果をまとめて報告する。

実 験 方 法

供試魚はすべて出来るだけ鮮度のよいものを用い、内臓を除いて後魚体を丁寧に水洗し皮と血合肉を分けてから体各部の肉を採取し夫々含油量、ビタミンA含量を測定した。ビタミンAの定量法は先に著者等が報告した方法により、なお必要に応じて操作に多少の変更を加えた。供試魚の体長、体重、内臓重量等は第1表に示す。

Table 1. Morphometric data of the sample.

魚 種 Species	性別 Sex	全長 Total length cm	体長 Body length cm	体 重 Body weight g	肝 臓 重 Liver weight g	幽門垂 重 量 Pyrolic caeca weight g	生殖巣 重 量 Ovary weight g	備 考 Notes
サ ケ (I) <i>Oncorhynchus keta</i>	♀	62.8	55.7	2800	103.5	71	215	1953.9月 日雪 漁業から購入
サ ケ (II)	♂	59.5	51.0	2280	43	140	—	同上
ベニマス " <i>nerka</i>	♂	49.5	42.5	1150	16	25	23	同上

カラフトマス " <i>gorbuscha</i>	合	49.0	44.0	1445	26.5	57	37	同上
ワラサ(I) <i>Seriola quinqueradiata</i>	—	67.5	54.5	3220	—	—	—	1953.5.16 築地市場 にて購入
ワラサ(II) "	—	68.0	55.5	3020	—	—	—	同上
カツオ <i>Euthynnus pelamys</i>	合	68.5	59.2	6070	47.2	59.5	115	1952.8.11 沼津魚市 場にて購入
シイラ <i>Coryphaena hippurus</i>	♀	112	85	6290	117	140	422	同上
キンメダイ <i>Beryx splendens</i>	—	32.0	26.1	45.5	2.0	—	—	1953.8.18 真鶴魚市 場にて購入
ヘラフナ <i>Carassius carassius</i>	♀	39.5	32.5	1020	肝臓 26.5	—	154	1953.3.10 茨城県神 崎産
メパチ <i>Parathunnus sibi</i>	—	—	121	27800	—	—	—	1953.7.16 11~12° 169~170°にて漁獲

第2表 鮭類体各部のビタミンA含量

Table 2. Vitamin A of salmon by anatomical locality.

魚 種 Species	部 位 Locality (See Fig. 1)	肉 100g 中ビタ ミンA Vitamin A in 100g of meat I. U.	含 油 量 Oil content %	脂質のビタミン A濃度 Vitamin A in oil I. U./g
サケI <i>Oncorhynchus keta</i>	1	83	2.12	41.4
	2 内側 deep layer	102	1.42	72.0
	2 外側 surface layer	100	3.71	27.0
	3	94	1.42	66.4
	4 a	106	3.81	27.9
	4 b	113	5.71	19.75
	4 c	106	10.82	9.82
	5	85	9.50	8.84
サケII "	1	50	2.69	18.6
	2 内側 deep layer	69	1.31	53.0
	2 外側 surface layer	58	3.22	18.0
	3 上部 upper side	70	2.58	27.0
	3 下部 lower side	66	2.24	29.6
	4 a	72	2.64	27.3
	4 b	66	6.82	9.6
	4 c	78	10.51	7.4
	血合前部 anterior dark meat	146	28.58	5.1
	血合後部 posterior dark meat	88	15.93	5.5
ベニマス " <i>nerka</i>	1	489	6.06	80.6
	2 内側 deep layer	516	2.39	216.0
	2 外側 surface layer	454	6.02	75.5
	3 上部 upper side	598	3.52	170.0
	3 下部 lower side	602	3.74	161.0
	4 a	463	6.15	76.0
	4 c	401	11.2	35.8
	血合 dark meat	407	19.2	21.2
カラフトマス " <i>gorbuscha</i>	2 内側 deep layer	109	1.81	60.2
	2 外側 surface layer	68	1.91	35.5
	3	146	2.15	68.0
	4 a	108	2.05	52.5
	4 b	127	5.18	24.6
	4 c	146	12.2	12.0
	血合 dark meat	244	12.85	19.0

実験結果

I. 体各部の肉のビタミンA含量

a) サケ、ベニマス、カラフトマス

魚体を第1図に示す如き部分に分け各部の肉のビタミンA濃度を測定した。試料は魚体の一方の側（頭部を左にして上側）からのみ採取した。その結果は第2表に示す如くである。

同一魚体内でも部位により肉のビタミンA含量に相違のある事が認められる。なお含油量及脂質のビタミンA濃度は肉のビタミンA含量に比べれば遙に部位による相違が著しい。

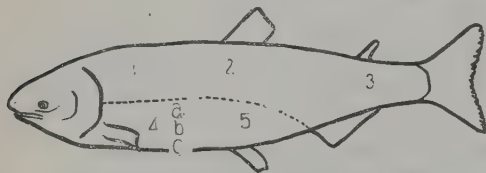


Table 2.

第1図 サケ、マス類に於ける試料採取部位を示す

Fig. 1 Position where meat is taken from Salmon in

頭肉（1の部分）は稍低く、サケ、カラフトマスでは腹部の肉が稍高いが、ベニマスに於ては反対に腹部の肉は稍低く、又尾部の肉が高い結果となつた。

血合肉と普通肉とのビタミンA含量を比較するとサケ、カラフトマスでは血合肉の方が遙かに高いがベニマスではむしろ反対であつた。

肉の含油量とその脂質のビタミンA濃度との関係については別項に述べる。

b) ワラサ、カツオ、シイラ、キンメ、フナ。

魚体を第1図に示す如き部分に分けて前項と同様に試料を採取しビタミンA含量を測定して第3表の結果を得た。

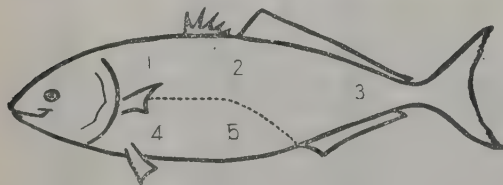


Table 3.

第2図 ワラサ、カツオ、シイラ、キンメダイ、ヘラフナに於ける試料採取部位を示す

Fig. 2 Position where meat is taken from fishes in

含油量の低い部位の脂質は、含油量の高い部位の脂質よりもビタミンA濃度が高い事が認められる。

c) メバチ

メバチにつき魚体を第3図の点線に示す如く横断し体の前部と尾部との相対応する部分の肉を採取してビタミンAを測定し第4表の結果を得た。肉のビタミンA含量は部位により著しい相違はないが、背びれに沿つた部分の肉が稍高く腹部は低く血合肉はその中間の値を示した。

第2表にみる如く普通肉のビタミンA含量はサケに於ては部位による相違はあまり著しくはなく、カラフトマスに於ても一ヶ所（2の外側）を除き大体同程度であるがベニマスに於ては稍開きが大きかつた。各試料魚につき背の中央部（2の部分）の肉を表層と深部とに分けて測定を行つたが何れも深部の肉の方がビタミンA含量が稍高い結果が得られた。其他の部位について強いて相違を論ずれば、何れの魚体に於ても

ワラサの2試料は同時に入手したほど同大（但し性別は不明であつたが）のものであるが試料Iの方は部位により普通肉のビタミンA含量に相当の開きがあるのに対し試料IIの方は著しい差が見られなかつた。カツオ、シイラに於ても部位による差は少いが、キンメに於ては稍著しく、フナに於ては数倍の開きが見られた。

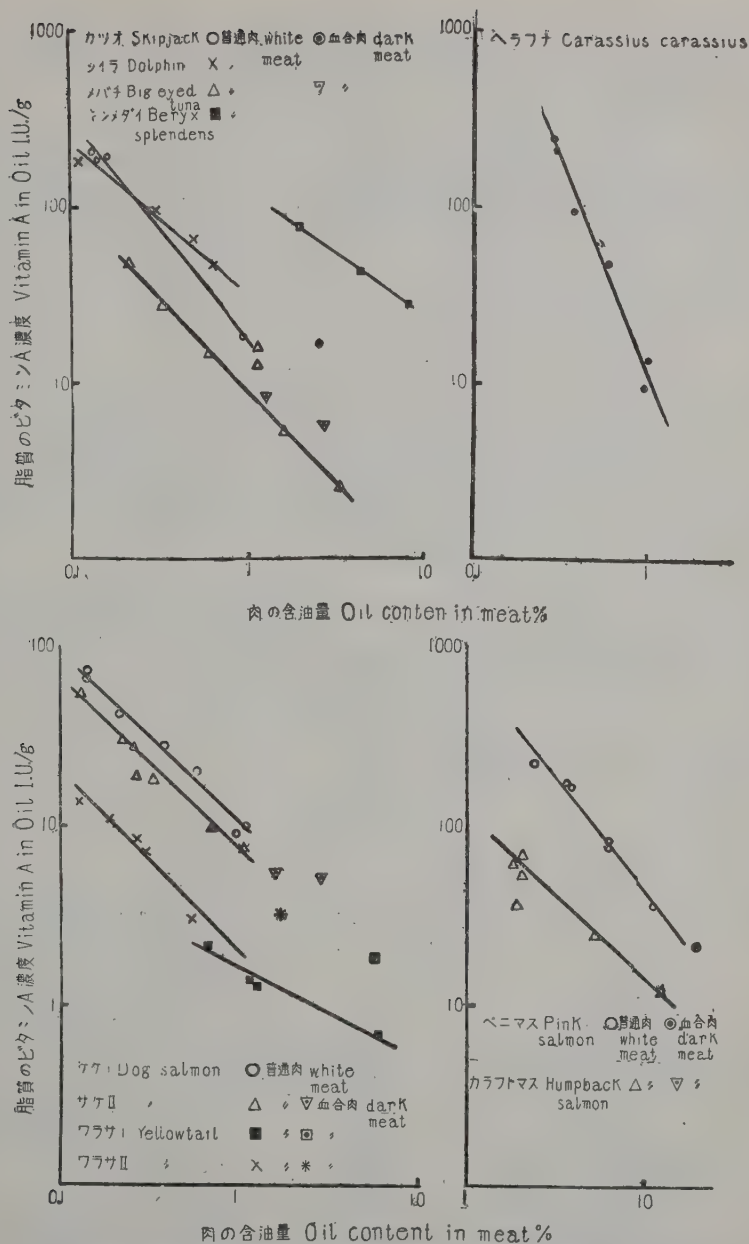
何れの魚種に於ても含油量及び脂質のビタミンA濃度は部位による相違が大きく、

第3表 魚体各部の肉のビタミンA含量
Table 3. Vitamin A of various fish by anatomical locality

魚 種 Species	部 位 Locality (See Fig 2)	肉 100g 中ビタ ミンA Vitamin A in 100g of meat I. U.	含 油 量 Oil content %	脂質のビタミン A濃度 Vitamin A in oil I. U./g
ワラサ I <i>Seriola quinqueradia</i>	1	16	1.18	13.7
	2	16	1.27	12.7
	3	15	0.63	21.5
	4	35	4.90	7.2
	5	42	5.97	6.95
	血合 dark meat	104	5.65	18.4
ワラサ II "	1	21	0.19	103.0
	2	18	0.13	137.0
	3	22	0.30	71.8
	4	17	0.54	30.6
	5	22	0.27	83.3
	血合 dark meat	53	1.70	31.2
カツオ <i>Euthymus pelamys</i>	1	31	0.16	195.0
	3 上部 upper side	26	0.13	202.0
	3 下部 lower side	25	0.14	180.5
	4	17	0.93	18.1
	血合 dark meat	44	2.56	17.0
シイラ <i>Coryphaena hippurus</i>	1	29	0.63	46.2
	3 上部 upper side	20	0.11	185.0
	3 下部 lower side	25	0.39	65.0
	4	28	0.30	95.4
キンメダイ <i>Beryx splendens</i>	3	146	1.90	76.8
	4	234	8.13	28.7
	胸びれ付根の肉 pectoral meat	180	4.29	42.1
ヘラフナ <i>Carassius carassius</i>	1	67	0.28	240.0
	2	34	0.36	93.5
	3	27	0.57	47.5
	4	9	0.93	9.5
	5	14	0.98	13.8

第4表 メバチ肉のビタミンA
Table 4. Vitamin A of big-eyed tuna by anatomical locality

部 位 Locality (See Fig. 3)	肉100g 中ビタミンA Vitamin A in 100g of meat I. U.	含 油 量 Oil content %	肉油のビタミンA濃 度 Vitamin A in oil I. U./g
1	187	1.16	161
2	100	0.21	478
3	86	0.32	270
4	87	3.37	25.9
1'	140	1.12	125.5
2'	87	0.59	147
4'	84	1.62	52.2
血合前部 anterior dark meat	155	2.71	57.3
血合尾部 posterior dark meat	103	1.26	82.0



第5図 魚体各部に於ける肉の含油量と脂質のビタミンA濃度との関係
 Fig. 5 Relation between the oil content and the vitamin A concentration in the oil of fishes.

A濃度が低い傾向が認められる。即ち両者の関係を図示してみると第4図の如き曲線が得られる。

含油量 (F%) と脂質のビタミンA濃度 (A I. U/g) とを夫々対数にて図示すれば第5図の如くになり、両者の間には直線的関係が存在する事が知られる。即ち両者の関係は次式で表わされる。

$$\log A = b - a \log F \dots\dots\dots (1)$$

(但し a, b は 常数で魚種が同じでも個体により異なる。)

この式は東⁽²⁾がマメヌケ、オオサガ、スケソウの肝臓の含油量とその肝油のビタミンA濃度とについて、肝臓の含油量以外の諸条件がほぼ等しい様な多数の個体については、両者の間に一定の関係が成立するとして提出した式と同一である。なお氏はマメヌケ、オオサガに於てはこの式がよく適合し、スケソウに於ては SCHMIDT-NIELSEN 等が提出した式

$$F = b - a \log A \dots\dots\dots (2)$$

の方が一層よく適合するが (1) 式でも大なる不都合はないと述べて居られるが、我々の魚肉についての実験結果ではワラサの I 例を除き何れも (1) 式の方によく適合する事が認められた。

然し血合肉についてみると、ベニマス及びメバチのそれは普通肉に於ける (1) 式の関係为满足するが、サケ、カラフトマス、カツオに於てはそうでなく、特にワラサに於ては甚しくこの関係から離れ (1) 式の示す直線の遙か上方にあり云換えれば、血合肉は含油量、脂質のビタミンA濃度共に普通肉よりは遙かに高い。これは血合肉が脂質及びビタミンAに関して普通肉とは全く異つた生理作用を営んでいる事を示しているものと考えられる。

Ⅲ. 肉のビタミンA含量と含油量との関係

前記の実験結果によれば例えばサケに於ては普通肉のビタミンA含量は含油量の如何に拘らず部位により大差なく、メバチでは含油量の高い部位程、肉のビタミンA含量も高く、フナでは含油量の低い部位程肉のビタミンA含量が高い傾向が見られる。そこでこの関係を (1) 式から考えてみると、

$$(1) \text{ 式 } \log A + a \log F = b \text{ より}$$

$$AF^a = K \quad K = \text{const.}$$

を得る。魚肉 100g 中のビタミンA含量を V とすると

$$V = AF = KF^{1+a}$$

$$\frac{dV}{dF} = (1+a) KF^a$$

Table 5. Value of "a" as in $AF^a = \text{const.}$

魚種 Species	$AF^a = \text{const.}$ に於ける a の値
サケ I Dog salmon	0.96
" II "	0.99
ベニマス Pink salmon	1.25
カラフトマス Humpback salmon	0.94
ワラサ I Yellowtail	0.52
" II "	1.00
カツオ Skipjack	1.17
シイラ Dolphin	0.86
キンメダイ <i>Beryx splendens</i>	0.67
ヘラフナ <i>Carassius carassius</i>	2.51
メバチ Big-eyed tuna	1.04

故に

i) $a > 1$ なる場合は $dV/dF < 0$ であり含油量の低い部位程、肉のビタミン含量は大である。

ii) $a = 1$ なる場合は $dV/dF = 0$ であり含油量の如何にかかわらず、肉のビタミンA含量は一定である。

iii) $a < 1$ なる場合は $dV/dF > 0$ であり含油量の高い部位程、肉のビタミンA含量も高くなる。

事が知られる。実験値からこの a を求めてみると、第5表に示す様にフナ

に於ては $a = 2.51$ で (i) の場合に相当し、サケ II では $a = 0.99$ で (ii) の場合に近く、ワラサ I は $a = 0.52$ で (iii) に相当する。但しワラサ II は $a = 1.00$ で (i) の場合に相当するから同一魚種に於てもこの

a の値は一定したものではなく、種々の生理的条件により変化するものと考えられる。

考 察

血合肉は普通肉とは異つた機能をもつ事が多くの報告によつて知られて居り、脂質及びビタミンAに関しても亦普通肉とは異つた生理作用を営んでいる事が、我々の二三の実験結果からも想像されるが、本実験に於てはそれ以上の考察を行うには資料が不足であるので統報にゆづり、普通肉について考えてみる事にする。

普通肉について我々の観察した諸現象は次の様な仮定を設ける事によつて一応の説明を与える事が出来る。即ち*

1. 魚肉はビタミンAと脂質とを自ら生産する事なく(註¹)他からそれらの補給を受け専ら消費する組織である。そしてこの補給は一定量のビタミンAを含有する脂質を含んだ体液(血液其他)によつて行われている。

2. 含油量の低い部位の肉は脂質の消費の盛んな組織である。即ち、補給された脂質が多量に消費されるために、肉中に脂質が蓄積されない。

3. ビタミンAは動物体内の脂質の消費に際して触媒的に関与し、その際脂質の消費と共にビタミンAも消費されるが脂質の消費の割合はビタミンAの消費の割合よりも、遙かに多い。(註²)

魚肉中のビタミンA含量は魚体の部位によつて相違し、その含油量と脂質のビタミンA濃度との間に一定の関係が成立すると云う現象は、結局、内臓(註³)から体各部の肉へ脂質及びビタミンAが補給せられ肉の部位によりそれらの消費量が異なる為に起ると考えると肉に脂質含量の低い場合程、その脂質のビタミンA濃度が高くなる現象が説明し得られる。

肉のビタミンA含量と含油量との関係については、

I) 同一魚体内に於て、甲は脂質の消費の盛んな部位、乙は盛んでない部位であるとする、脂質とビタミンAが甲乙両部位に、仮定1に記した様な方法で常に等量ずつ補給されている場合には、甲部位は脂質の消費に伴つてビタミンAも多少消費し、乙部位は脂質をあまり消費しないために、ビタミンAも殆ど消費されない事となる。(仮定2, 3)従つて肉のビタミンA含量、即ち含油量と脂質のビタミンA濃度との相乗積は、含油量の低い部位に於て低く、含油量の高い部位に於て高い事となる。

II) 又、脂質とビタミンAの補給が甲乙両部位に等量ずつ行われているのではなくて、脂質消費の盛んな甲部位は、その盛んでない乙部位よりも、遙に大量の脂質とビタミンAの補給を常に受けている場合には甲部位には次第にビタミンAの残留高が増大する事となり(仮定3)、肉の含油量の低い部位が、含油量の高い部位よりも多量のビタミンAが残留する事となる。

III) 又消費と補給の程度が部位によつて前者程は著しく相違しない場合には肉のビタミンA含量が部位によつて殆ど相違しない結果も起り得る。

実験の結果はワラサIはこの(I)の例に相当し、フナは(II)、サケは(III)に相当し魚種、魚体によりこの三つの型の存在する事を示している。

然しながら実験結果にも見られる様に同属又は同種の魚類の肉に於ても、ビタミンA含量の高い部位は魚種によつて必しも一致はせず上記の如き説明は、個体が違つても近縁若しくは少く共同種の魚に於ては、甲魚と乙魚との相等しい部位の肉は脂質やビタミンAに関してもほぼ等しい機能を営んでいる筈だと言う常識的観念とは稍離れている。

註1 シロネズミに於ては脂肪組織も脂質合成能力を有する事が実験せられているが⁽⁴⁾魚肉が脂質を合成し得るか否かは未だ知られていない。

註2 この事は河合⁽⁴⁾のタラ及びスケトウタラ肝臓に関する研究に於ては肝臓中の脂質が消費されてもビタミンAはそれ程消費されない事が明かにされている。

註3 主として肝臓であろうが時には腸門垂等も考えられる。

この点に関しては又別の方面から実験を行つて調べてゆく予定である。

摘 要

サケ、ベニマス、カラフトマス、ワラサ、カツオ、シイラ、フナ、キンメダイ、メバチにつき魚体各部の肉のビタミンA含量を調べた。

1. 肉のビタミンA含量は同一魚体でも部位によつて相違するが、その程度の著しいものと、著しくないものがある。

2. 血合肉はベニマス、メバチ以外のものに於ては普通肉よりもビタミンA含量が高かつた。

3. サケ、マスの類の背の中央部の肉については何れも表層よりも深部の肉の方がビタミンA含量が高かつた。

4. メバチに於ては体の前部と尾部との肉を比較すると相対応する部位は何れも前部の方がビタミンA含量が高かつた。

5. 魚体のどの部位の肉にビタミンA含量が高いかという事は供試魚の各々に共通の順位は見られない。この事は近縁の魚類に於ても同様であつた。

6. 肉の含油量(F%)とその肉の脂質のビタミンA濃度(A I. U./g)とは部位によつて大いに相違し、同じ魚体の普通肉に就ては、

$$AF^a = \text{const.} \quad a > 0$$

なる関係が存在する。そして $a > 1$ なる魚体に於ては、含油量の低い部位程、肉のビタミンA含量は大であり、 $a = 1$ なる魚体に於ては、各部位の含油量の如何に拘らず、肉のビタミンA含量は一定であり、 $a < 1$ なる魚体に於ては、含油量の高い部位程肉のビタミンA含量も高くなる。本実験の結果は魚体により此の三つの場合の存在する事を示している。

本研究に当り終始御指導をいただいた東秀雄先生、数式について御教示を賜つた源生所長ならびに田中昌一技官に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 平尾, 山田, 菊地: 日本水産学会誌, **18**, 73, (1952).
- 2) 東秀雄: 日本農化学会誌 **16**, 1141 (1940).
- 3) Mirsky: Biochem. J., **36**, 232, (1942).
- 4) 河合鶴太郎: 薬学雑誌, **50**, 10, 975 (1930).

水産動物のビタミン B_{12} について—Ⅳ.
「ヒトデ」のビタミン B_{12} について (其の一)

築 瀬 正 明

(東京区水産研究所)

日本水産学会誌
第十九卷 第十二号 別刷
昭和二十九年四月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 12, April. 1954

水産動物のビタミン B₁₂ について—Ⅳ. 「ヒトデ」のビタミン B₁₂ について（其の一）

築 瀬 正 明

（東京区水産研究所）

Studies on Vitamin B₁₂ of Aquatic Animals—Ⅳ.

The Vitamin B₁₂ of the Starfish (1)

Masaaki YANASE

Predatory activity of the yellow starfish, *Asterias amurensis versicolor* Sladen, has been so rampant in clam culture grounds in the Tokyo Bay that commercial harvest of clams for the present season and in the future has been seriously threatened. In the course of investigating the situation, attention has been attracted to the vitamin B₁₂ contents of the asteried which was expected to be as high as its food, shell-fish, in view of knowledge obtained previously¹⁾.

Of numbers of individuals collected from the invaded area in February and March, 1954 the samples which were apparently in a medium size presented the weight by anatomical parts as shown in Table 1. The vitamin B₁₂ contents have been determined by microbiological assay using *Euglena* as the test organism. As the result it has been revealed that the viscera, and especially the pyloric caecum, contain vitamin B₁₂ by far more than those of other marine animals, except a few cases, reported in the preceding papers¹⁾ (Table 2).

Since vitamin B₁₂ can be easily extracted from the starfish by enzymic digestion, as has been demonstrated (Table 3), it is suggested that this echinoderm may be utilized as a potential source of vitamin B₁₂ for human consumption as well as for feeding of livestock, providing an adequate method for industrial processing is established. And such utilization, if available on industrial scales, will have an effect, at the same time, to alleviate depredation of the starfish upon commercially important shell-fish in the area.

緒 言

ヒトデ (*Asteriidae* 科) の類は非常に種類が多い。ヒトデ類は一般に貝類を捕食して居り、時には其の大群が寄生し、そのため有用貝類が殆ど全滅の被害を受けることがある。東京湾に於けるアサリ、ハマグリ、養殖ホタテのために莫大な損害を蒙つたことは最近の著しい例である。著者は前報¹⁾に於て貝類が一般にビタミン B₁₂ 含量が多いことを明にしたが、貝類を常食とするヒトデも B₁₂ 含量が多いことを予想した。ヒトデにつき B₁₂ を測定した例はカナダの MAXWELL²⁾ 氏があるが、本邦のヒトデとは種類を異にする。

当研究所増殖部猪野博士より、現在被害を受けつゝある千葉県浦安の貝類養殖場で採捕したキヒトデ (*Asterias amurensis versicolor* Sladen) を試料として供給されたので、その体各部のビタミン B₁₂ を測

定した処その内臓殊に盲嚢に B_{12} 含量が異常に高いことを見出した。

ヒトデの駆除が問題視されている現状に於てヒトデが B_{12} 原料として利用されるならば、正に一石二鳥の対策ということが出来る。実際にヒトを B_{12} 原料として大量に利用するには、更に研究を要すべきことが多いが、キヒトデの内臓に B_{12} が非常に多く含まれるという事実を直ちに周知せしめることも必要と考え、茲に報告することにした。

種類別、漁場別による B_{12} 含量の差異については今後研究を進める予定である。

実 験 の 部

1. ビタミン B_{12} 測定法

ビタミン B_{12} の測定は前報¹⁾と同様に *Euglena* を使用する微生物試験法に依つた。

2. 測定試料

供試キヒトデは昭和 29 年 2 月下旬及び 3 月初旬のもので、採捕後直ちに B_{12} 測定に供した。

ヒトデの体は生殖腺（精巣或は卵巣）、消化器官（盲嚢）及び体壁の三部分に大別出来る。

比較的成熟せる雌雄各一頭について測つた各部の重量は第一表の如くなる。体各部別の B_{12} 測定には個体別に 3 ケ個体を使用したか、体全体の B_{12} 測定には 19 ケの個体を合して使用した。

Table 1. Weight of starfish by anatomical parts.

	Body weight	Gonad	Pyloric caecum	Body wall
Male	68 g	18 g	6.9 g	36 g
Female	86	24.5	9	42

3. ビタミン B_{12} 測定結果

ヒトデの各部分を約 3% 重量のバインで 45°C, 18 時間消化せしめた後熱水抽出し、 B_{12} を測定した結果は第二表の通りである。

Table 2. Vitamin B_{12} content of starfish by anatomical parts.
(γ in 100 g fresh matter)

Sample number	Sex	Number of individuals	Body weight (g)	B_{12} content			
				Gonad	Pyloric caecum	Body wall	Whole body
1	♂	1	68	5.7	70	0.76	—
2	♂	1	48	5.6	32	—	—
3	♀	1	86	29	45	0.68	—
4	♂	19	37 (mean)	—	—	—	14

測定せられたヒトデの B_{12} 活性物質が B_{12} であることは、之が 0.2 N アルカリ処理により殆どその効力を消失する事を認めたので確かである。

表に見る如くヒトデの内臓には B_{12} が濃厚であつて、特に盲嚢には著しく濃厚に含有せられる。

内臓の重量はヒトデの全体重の 30~40% に達するからその B_{12} 量も多大であると考へられる。

次に第二表の一部に使用したのと同じの試料を用い、原料の処理法による B_{12} 抽出量の変化を調べた。

その結果を第三表に示す。

ヒトデの B_{12} は autolysis によつては抽出が不充分であるが、ペパインにより抽出が完全になる様である。

B_{12} 資源として利用する場合内臓を特に分離する手数をかけなくても、之を砕き適当条件で抽出することによりヒトデの B_{12} は高濃度に且つ多量に採集し得ると思われる。即ちヒトデは従来肥料としてのみ用いら

れたが、今後は重要な B₁₂ 資源として利用する途が拓かれると思う。

Table 3. Effect of enzymatic digestion on the release of vitamin B₁₂ from starfish.

Conditions for hot water extraction	Liberated vitamin B ₁₂ (γ per 100 g whole body)
Extracted without enzymatic digestion.	6.1
Extracted after autolysis for 3 hours at 45°C.	6.3
Extracted after autolysis for 18 hours at 45°C.	6.1
Extracted after digestion with 0.2% papain for 18 hours at 45°C.	14
Extracted after digestion with 3% papain for 18 hours at 45°C.	14

終りに本研究を教示せられた東秀雄博士及び試料を提供せられた猪野峻博士に感謝する。

文 献

- 1) 著 者：日水会誌, 17, 389 (1952).
- 2) B. E. MAXWELL : J. Fisheries Research Board of Canada, 9, 164 (1952).

水産皮革の理化学的研究—Ⅶ.

サメ皮の腐敗について

高橋 豊雄・田中 武夫

(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals—Ⅶ.

On the Spoilage of Shark Skin

Toyo-o TAKAHASHI and Takeo TANAKA

Intending to establish the criterion of putrefaction of a green shark skin, we have carried out research on volatile bases (V.B.), volatile fatty acids (V.F.A.), and trimethylamine (T.M.A.) to be formed in the course of spoilage of the green skin. Then the first two were compared with these formed in the washed skin. In addition, shrinkage temperature (Ts) that lowers in the green skin just as the spoilage proceeds has been observed for the same purpose.

The results obtained are shown in Figures 1 to 3 where fluctuations of the chemical properties, bacterial counts as well as shrinkage temperature are indicated with respective symbols, in solid lines for the test A, and in a broken lines for the test B.

As evident from Figure 2, an abrupt change in the value of each item was observed together with a sharp decrease of Ts at a certain time between 8th to 11th day of the test A, and between 5th to 6th day of the test B.

It appears for us that in the early course of the spoilage prior to the abrupt change, extractive matters (mainly urea) in the skin are decomposed by bacteria. However, the hide substance (collagen) which has remained being hardly affected at that time, is seriously degraded by bacteria in the later course.

For this reason we have reached a conclusion that in case of green shark skin, fluctuations of V.B., T.M.A., V.F.A. in amount, and of Ts in degree, cannot be used as the criterion of bacterial degradation of the hide substance. In other words, a green shark skin is not a suitable material for preservation experiments of shark skin. It is proposed that a washed skin can be conveniently used in the spoilage experiments, however.

序 論

多くの動物皮は他の動物組織に於けると同様にその腐敗状態を表わすためにその皮の揮発性塩基窒素含有量によることが多い。サメ肉は死後比較的短時間内に多量の揮発性塩基窒素を生じ、これは一般に認められているようにサメの体内に 1~2.5 %存在する尿素が細菌によつて分解されたものの如くで^{1) 2) 3)}、従つて他種動物組織の腐敗の際に生ずる揮発性塩基窒素とは種々の点で趣を異にするものと考えられる。

著者等はサメ皮に於いて、サメ肉の場合と同様であるか否か、そしてもしも同様であるならばこの種の揮発性塩基窒素の生成はサメ皮の保蔵という立場からどのように考えるべきであるか、即ちこれが腐敗の指標として如何に役立ち得るものであるかを確めるため、サメ皮が腐敗する際の揮発性塩基窒素の発生状態を検

した。尚腐敗に関連があると考えられる二、三の化学成分及び皮の物理的性質の変化をも検した。これ等は揮発性塩基窒素の生成結果について考察する際に役立たせると共にこれら成分及び性質の変化がサメ皮の腐敗の指標として役立ち得るか否かを知りたいと考えて測定した。

一般に畜産動物皮の腐敗程度を表わすためには前記の如く揮発性塩基窒素¹⁾による外、可溶性窒素²⁾、又時には遊離脂肪酸³⁾によることがある。魚肉の腐敗状態を表わすには古くから揮発性塩基窒素が用いられている、又トリメチルアミンの多少も海産魚肉に於いては腐敗の指標となる事が認められ⁶⁾、更に又揮発性脂肪酸も魚肉の腐敗程度を表わすのに都合のよいものであると云われている⁷⁾。

皮の物理的性質がその腐敗と共に変化することは当然考えられる事であつて、例えば抗張力の如きは皮が腐敗すれば低下し、又コラーゲンの分子内結合に由来すると考えられている皮の型軟性⁸⁾も皮が腐敗することによつて生ずる上記結合の崩壊と共に変化するものと思われる。

よつて茲に著者等はサメ皮を腐敗させた際の揮発性塩基窒素の生成状態を検すると共に、トリメチルアミン及び揮発性脂肪酸の生成及びその皮の耐熱性の变化をみた。可溶性窒素及び抗張力について測定を省略したのは次の理由による。即ちサメ皮に於いては新鮮なものであるに比較的多量(約1%)の可溶性窒素が存在するために、この可溶性窒素の増加により腐敗の程度を知ることは不適当と考えてつゞき、又サメ皮は厚さの均一な試料を作る事が困難であるから抗張力については不確定な結果しか得られないと考え、抗張力の測定も行わなかつた。

実験の部

測定方法

揮発性塩基窒素は成分蒸溜法により、トリメチルアミン窒素は上記の溜出液にホルマリンを加えて再蒸溜することにより、揮発性脂肪酸はFRIEDENMANN法⁹⁾の変法、即ち硫酸酸性にジグダステン酸ソーダを加え蒸溜後逆流冷却器を附して煮沸し、炭酸ガスを追い出した後苛性ソーダで滴定する方法によつた。耐熱性は著者等の用いている熱収縮温度を測定する方法¹⁰⁾によつた。

実験(1)

細切したヨシキリザメ *Prionace glauca* の皮 10g (肉は出来るだけ除いた) づつを密栓瓶に入れ 20°C の恒温槽中に一定時間放置した後その揮発性塩基窒素、トリメチルアミン、揮発性脂肪酸及び熱収縮温度を測定した。尚この際生菌数¹¹⁾をも同時に測定した。

得た結果は第1図の如くである。

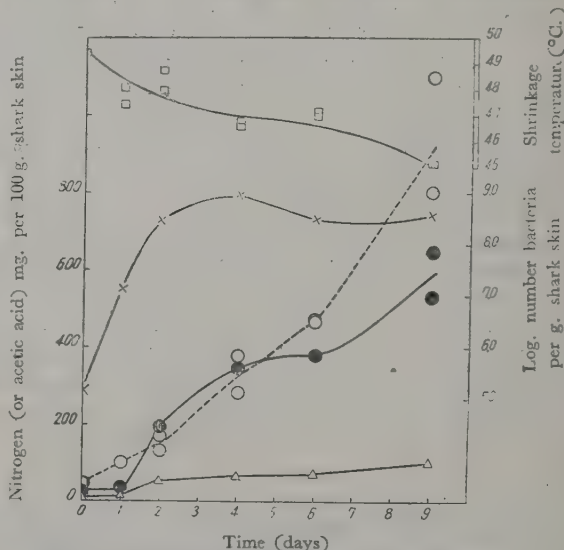


Fig. 1. Formation of volatile bases, trimethylamine, and volatile fatty acids; fluctuation of shrinkage temperature and bacterial population in shark skin during a 9 day storage.

●---Volatile basic nitrogen □---Shrinkage temperature
 △---Trimethylamine nitrogen ×---Bacterial count
 ○---Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)

* 塗抹法により 30°C, 48 時間培養

揮発性塩基窒素：放置1日目では余り増加しないが、2日目より急激に増加し、4日目には350mg（皮100g当り）になった。その後暫らく増加を停止したが、6日目以後に再び増加する傾向が認められた。このようにサメ皮にてもその肉の場合と同様に放置後比較的短期間に多量の揮発性塩基窒素を生じた。

トリメチールアミン：この生成状態は揮発性塩基窒素のそれと大約同様で放置の当初約3mg（皮100g当り）存在したトリメチールアミン窒素は20°Cに1日放置すると約9mgとなり、2日後には急増して50mg、4日乃至6日には約70mg、9日目にはやや増加して約100mgとなった。

揮発性脂肪酸：第1図の結果は生成したすべての揮発性脂肪酸を醋酸に換算し図示したものである。これは図に見るように放置6日迄は大約直線的に増加し、その後やや急激に増加するように思われた。

熱収縮温度：著者等の実験によるとヨシキリザメ皮の極く新鮮なものはその熱収縮温度は53°C附近であつて、これを放置すると50°C前後まで比較的速に低下し、その後徐々に低下するようである。本実験に用いた皮は当初すでにその熱収縮温度が49°Cであつて、それに附着した生菌数が皮1g当り 15×10^4 であつた事と併せ考えると相当鮮度の低下したものであつたようだ。

図に見るように当初49°Cを示した熱収縮温度は放置日数の増加と共に次第に低下し、6日目には47°C前後となり、6日目乃至9日目にやや急激に低下して45°Cになった。

生菌数：放置の当初に試料1g当り 15×10^4 であつた生菌数が放置2日目までは急激に増加し、 10^8 乃至 10^9 に達した。その後は余り変化が認められなかつた。

放置3乃至4日目までの生菌数の増加曲線（log. で表す）と揮発性塩基窒素及びトリメチールアミンの夫々の発生曲線との間には関連があるように思われる。

実験(2)

前実験に於いて揮発性塩基窒素が4乃至6日でその増加が一時停止し、その後再び増加する傾向が認められ、又揮発性脂肪酸及びトリメチールアミンも6日前後を境として僅かではあるが生成が盛んになるようである。尚熱収縮温度も6日乃至9日に於いてそれ以前よりやや急激な低下をしめた。

サメ皮がその肉と同様に放置後短時間に多量の揮発性塩基窒素を生じる事と併せ考えると、上記の事柄は大概6日迄に生じる変化と5日以後に生じる変化とが各々その原因を異にするという事を示すものではなからうか。

前実験の諸結果、特に6日前後に認められた諸成分及び熱収縮温度の急激な変化についてより一層明瞭な結果を得たいと考え、前実験と同様の実験を更に長時間に亘つて行つた。

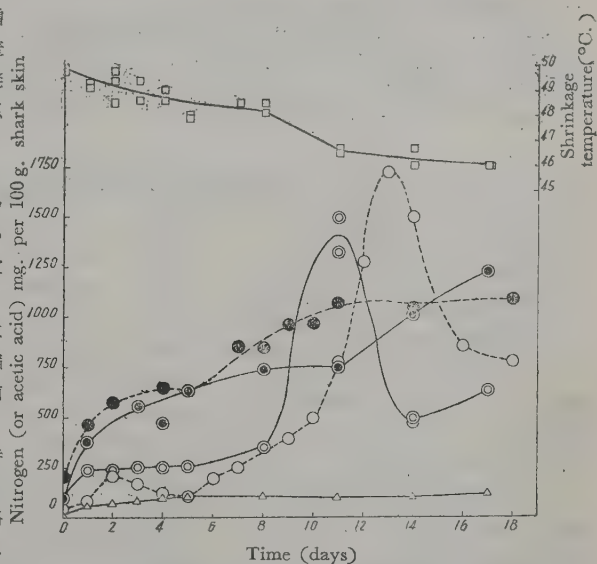


Fig. 2. Formation of volatile bases, trimethylamine, and volatile fatty acids; lowering of shrinkage temperature in shark skin during a 18 day storage.

●, ●...Volatile basic nitrogen
 △...Trimethylamine nitrogen
 ●, ○...Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)
 □...Shrinkage temperature
 Experiment A Solid lines
 Experiment B Broken lines

得た結果は第2図の如くで揮発性塩基窒素及びトリメチールアミンの生成状態及び熱収縮温度の低下状態は大約その傾向が前実験の結果(第1図)に類似しているようである。

第2図の実線で示した曲線は同一試料について同時に行つた実験の結果をしめすもので、この実線で現れた揮発性脂肪酸の結果は前実験に於いてこの酸が実験期間中絶えず増加したのに反して複雑な増減を示した。然しこれについての実験値が少く確な事がふえないので再試験を行い、第2図の破線のようで結果を得た。尚これに関連して同時に揮発性塩基窒素についても測定し、同様破線の結果を得た。

実験、破線の二曲線より解る様に揮発性脂肪酸は5乃至6日迄は余り増加しないが、その後急激に増加し10乃至14日目に最大値(醗酵として皮100g当り1500~1800mg)に達し、その後再び急速に減少する。何故にこのような現象が生じるかという事については説明出来ないが、これと大約同様な結果が若者等リサメ肉の腐敗実験¹⁰⁾の中にも認められた。

上記のように前実験に於いて於置6日目に認められた諸成分の急激な増加及び熱収縮温度の急激な低下は本実験に於いて尚一層明瞭に認められた。然しこの急激な変化の表われる時期は前実験のように諸成分及び熱収縮温度の間に於いて一致せず、熱収縮温度にて8日目、揮発性塩基窒素にて11日目(再試験にては6日目)、トリメチールアミンにて14日目であつた。複雑な増減を示した揮発性脂肪酸にては実験(1)に相当すると考えられる急激な増加は5~6日目にあるように思われる。

実験(3) 水洗したサメ皮についての試験

前二実験に於いてサメ皮は放置短時間に多量の揮発性塩基窒素を生じ、又腐敗する際の化学成分及び熱収縮温度の変化を示す諸曲線が多少時間的にずれはあつたが、或る時期に総べてがやゝ急激な変化を表わした。

著者等はこれらの結果からサメ皮の腐敗の初期に生ずる変化とその後期に生ずる変化とがその原因を異にし、放置後短期間に多量に生ずる揮発性塩基窒素は肉の場合と同様に尿素が細菌によつて分解したものであると考へられる。

著者等¹¹⁾は先に水洗したサメ肉の腐敗する際の揮発性塩基窒素の生成について水洗しないサメ肉のそれと比較したが、サメ肉を水洗するとその中に存在していた1%程度の可溶性窒素が殆んど除去され、その水洗肉の腐敗に際しては未水洗肉の場合よりも揮発性塩基窒素の生成が少く、その増加傾向も異なり、又水洗肉の放置によつて生ずる臭気が所謂腐敗臭であつて、未水洗肉の臭気がアンモニア臭である事を認めた。そしてこれ等の結果はサメ肉が漁獲後比較的時間内に多量に生じるアンモニアの本源が可溶性窒素化合物であることを示すものであり、この可溶性窒素化合物は従つて分解されているように尿素であろうと考えた。

サメ皮の放置初期に認められる多量の揮発性塩基窒素も上記のサメ肉と同様に可溶性窒素化合物(多分尿素)に主として由来し、皮蛋白質(コ

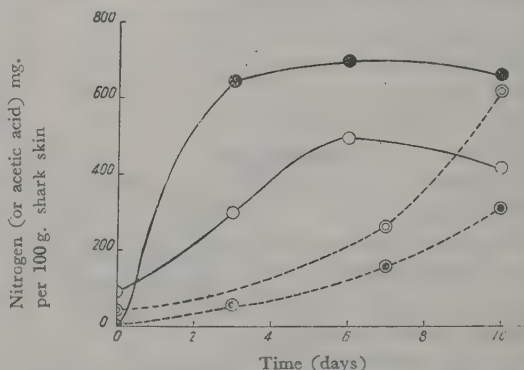


Fig. 3. Effect of washing on formation of volatile bases and volatile fatty acids in shark skin during a 10 day storage.

- In green skin,
 ● Volatile basic nitrogen
 ○ Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)
 In washed skin,
 ● Volatile basic nitrogen
 ○ Volatile fatty acids (expressed on an acetic acid basis)

ラーゲン)自身には余り関係しないのではなからうか。この点を確めるため水洗したサメ皮の腐敗状態を未水洗皮のそれと比較した。尙この際揮発性脂肪酸をも同時に測定した。

得た結果は第3図の如くである。

図に見るように水洗しない場合には揮発性塩基窒素の生成は前二実験と全く同様の傾向を示したが、水洗したサメ皮ではその生成量及び増加傾向が前者のそれと著しく異り、特にその増加傾向は一般獣皮のそれに近いものである。この結果は著者等がサメ肉について得た結果と同様であつて、サメ皮にても放置後比較的短時間に生ずる揮発性塩基窒素は尿素に原因し、皮質に由来するものは殆どないと考えられる。

水洗皮が腐敗する際に生ずる揮発性脂肪酸は未水洗皮のそれに比較して少く、その生成状態は水洗皮の揮発性塩基窒素の生成と平行し、サメを除いた一般魚肉の腐敗傾向^{7) 10)}と同様であつた。

未水洗皮は前諸実験に於けると同様で水洗皮とはその腐敗曲線が異つていた。

このようにサメ生皮(未水洗皮)と水洗皮とにて揮発性脂肪酸の生成状態が異なるのは揮発性塩基窒素の場合と同様に揮発性脂肪酸の本源と考えられる炭水化物等が水洗除去された事に原因するのであろうが、この外に窒素源としての尿素が水洗除去されたために細菌の増殖状態に変化を生じた事も一つの原因であるように考えられる。

考 察

清水¹⁾、土屋²⁾及び著者等³⁾によりサメ肉に死後比較的短時間に多量に生じる揮発性塩基窒素は主として細菌の作用によると報告されている。サメ皮にても本実験の諸結果から死後短時間に多量の揮発性塩基窒素が生じ、尙水洗してエキス成分を除いた皮にては未水洗皮のように揮発性塩基窒素を多量には生じない事が認められ、この事から著者等はサメ皮に於いて死後短時間に生ずる多量の揮発性塩基窒素はサメ肉の場合と同様に尿素に由来するものと考えた。

而してサメ皮に防腐剤を添加し、揮発性塩基窒素の生成を減してみると比較的多量に生じ*、第2報³⁾に記載したサメ肉の場合のように死後短時間に生ずる揮発性塩基窒素が細菌の作用によるとはこの結果から云えないようである。然しサメ皮は無菌的に入手する事が不可能で、上記の実験に用いたサメ皮も経歴の不明のものであり、相当に細菌が附着していた事が考えられ、従つてこの細菌のウレアーゼが防腐剤の添加後尙作用したとも考えられる。尙肉と皮との差があつても、これ等が同一魚種のものであり、ましてや両者が隣接しエキス成分の交流が比較的自由と考えられる事⁴⁾及び第1図に見る如くサメ皮の放置の初期に於ける揮発性塩基窒素の生成が生菌数の増加と関連がある事等から肉に於けると同様にサメ皮に於いても死後比較的短時間に生ずる多量の揮発性塩基窒素は主として細菌によるものであろう。

清水、大石¹⁾はサメ肉貯蔵中に先づアンモニアが急速に生じ、その後一時その発生が停止し、更に再び増加する事を認め、この前半に於けるアンモニアは尿素分解細菌による尿素の分解に由來し、一度生成の増加が停止した後に生じるアンモニアはその中に腐敗臭の伴う事実からも腐敗細菌による肉質の分解によるものであろうと報告した¹²⁾。その後、後半のアンモニアも尿素に還元すると訂正し、その尿素は細胞内のものだろうと推定している¹³⁾。サメの肉と皮とにて存在する尿素の性質に差異があるという事も考えられるが、前記の如く著者等のサメ皮についての実験に於ても、清水等のサメ肉と同様に放置中の揮発性塩基窒素の発生が階段的になる事を示し、その前半に於ける揮発性塩基窒素も後半のそれと共に清水等の後の考えに依ると尿素に由来するものである事が想像される。然し清水等の云う様に、後半のアンモニアが細胞内の尿素に原因

* 当初皮 100 g 当り 60 mg であつたものが 20°C に 5 日間放置すると 123 mg, 13 日間にて 234 mg になつた。尙同一試料を防腐剤を添加せず同様に放置した場合には 2 日間にて 608 mg に達した。

+ 第2報³⁾はこれ等の点を考慮してサメ肉について自家消化を檢し、その結果からサメ皮の場合を推察しようとしたものである。

するとしてもこの後半に於ける揮発性塩基窒素の再増加が始まる際には皮質自身にも相当著しい分解が生じ始めているのではないかと思われる。その理由は次の如くである。

即ち著者等の観察によるとサメ皮が放置初期に於いてはアンモニア臭を生じ、後半に於いて所謂腐敗臭を生じる事、揮発性塩基窒素の再増加と相前後して、おそらく炭水化物と取つて換つた皮蛋白質の腐敗に原因すると考えられる揮発性脂肪酸が多量に生じる事、更に又同時期に熱収縮温度に比較的高く低下が見られる事等からサメ皮の放置初期には尿素、炭水化物等の共雑物が主として細菌により分解され、その後揮発性塩基窒素も再増加する前後から皮質の細菌による分解が本格的になるものと考えられる。

尚清水等は後半に於いて細胞中の尿素が分解される際には先づ細胞が破壊するのであろうと報告しているが、この細胞の破壊は所謂肉質（及び皮質）の分解ではなからうか。

このように著者等はサメ皮が放置された際には先づ暫くは皮質自身の本格的分解が生ぜず、或る時期以後に於いて初めて顕著な皮質の分解が生じるものとするが、それではこのような本格的分解の徴候を実用上どのように科学的に知るべきであらうか。以下本実験で測定した各成分及び熱収縮温度の各々について考察してみよう。

揮発性塩基窒素：初期の揮発性塩基窒素は細菌によつて尿素が分解したものであり、その増加は第1図に見られるように生菌数の増加に関連しているから、サメ皮が保蔵された場合その揮発性塩基窒素の多少はその皮に附着する生菌数を表わすと考えられる。従つて保蔵されたサメ皮が揮発性塩基窒素を含有していないか、或いは極く少量であるならばそれに附着する細菌の少いことをしめし、その皮が細菌から良好に保蔵されている事をしめている。

然し一方保蔵されたサメ皮が相当多量の揮発性塩基窒素を有していてもそれはその皮に細菌が繁殖したという事は言えても、革或いはゼラチンとなるべき皮質（コラーゲン）自身が腐敗したとは前記の結果から断言出来ない。皮質自身の腐敗、即ち前記した本格的分解の徴候はどのようにして判定すべきであらうか。

実験（1）に於ける6日目、実験（2）に於ける11日目に認められた揮発性塩基窒素の再増加は先に記載したように皮質自身が細菌によつて本格的に分解され始めた事を表わすものと思われる。従つてこの際の揮発性塩基窒素量は皮質の大略の安全限界を示すと考えられる。

然し一方この揮発性塩基窒素は主として尿素に原因すると考えられるから、皮中の尿素含有量によつて変動し、この尿素量はサメの種類、漁獲後処理及び個体差等によつて差異を生じるもののようで、著者等が二、三のサメ皮について分析した結果によるとその尿素含有量は生皮中0.23乃至0.8%であつた*。従つて皮質自身の本格的分解の開始に於ける揮発性塩基窒素量は一定したものではないから、サメ皮質の腐敗の開始を揮発性塩基窒素の或る数値で表す事は出来ない。

トリメチールアミン：腐敗に際して生ずるトリメチールアミンはトリメチールアミノオキシドが細菌により還元されて生じたもので、細菌が繁殖するための窒素源として肉質或いは皮質自身を用いる場合にはこの還元作用即ちトリメチールアミンの生成は肉質又は皮質の分解と平行し、従つてその生成量は肉質、皮質の腐敗の程度を表示するものとなる。

然しサメ皮の場合にはその放置中に先づ尿素が細菌の窒素源として用いられるという事が前記の如く推察される故にこの際のトリメチールアミンの生成量は揮発性塩基窒素と同様に細菌の繁殖状態を示してはいるが、皮質の腐敗とは直接関連がないものと考えられる。

揮発性脂肪酸：この生成状態は試料によつても異り、又複雑な増減をしめすが、残念な事にこれに対しては尙説明しうる結果が得られていない。

熱収縮温度：この温度の低下はコラーゲン分子のポリペプチド間に存在する側鎖結合の減少に原因す

* サメ肉に就いてはこれと同様の事が多くの研究者^{14) 15) 16)}によつて認められている。

るものであるから、皮質自身の或る意味での分解を表わすものである。実験(2)に認められるように皮質自身が腐敗し始めたと考えられる時期以前にも熱収縮温度は徐々ではあるが低下し、皮質が腐敗し始めたと思なされる時期と大略同じ時期に熱収縮温度はやく急激な低下をしめた。

ポリペプチド間の側鎖結合の減少は分子間力を減少させ、コラーゲン繊維の強さを減少させるものであるが、このような現象のみが皮に生じた場合、ましてや比較的那の低下の少ない時は、このようなコラーゲン繊維を解製する事によりその強さの減少を充分に回復する事が出来る。従つてこのような比較的僅かな熱収縮温度の低下によつて表わされる皮質の変性は革という立場からは余り問題にならない。皮質が腐敗し、コラーゲンが溶出するようになる際の熱収縮温度を知る事が必要である。

第1図及び第2図に見るようにヨシキリザメ皮に於いて皮質自身が腐敗し始めたと考えられる時期にはその熱収縮温度は45乃至47°Cに低下する。従つてもし放置されたヨシキリザメ皮の熱収縮温度を測定して45乃至47°Cの値が得られた時、その皮質自身が分解、即ち腐敗し始めたと推測する事が出来る。然しこれにも欠陥がある。その一はサメ皮の熱収縮温度は石灰漬、塩蔵等によつても相当低下するものであるから、このような温度を基準とするためにはその処理経歴を考えに入れなければならない、その二はサメの種類によりその皮の新鮮時の熱収縮温度に差異があるから、ヨシキリザメ皮で認められた45乃至47°Cという規準はどの種類のサメ皮にも用いられるというものではない。

尚皮質の腐敗が生じたと考えられる時期に熱収縮温度の急激な低下が認められるが、このような現象は腐敗の指標として實際的には用いられないであらう。

このように前記の諸成分及び熱収縮温度は何れもサメの皮質の腐敗の徴候を示す指標として用いる事が期待出来ない。このように期待出来ない原因は上記の考察及び其驗(3)の結果から主として生皮中に存在する尿素によるものである事が判る。

尚この事につき保蔵の立場から更に敷衍的に説明すると、仮りに細菌による汚染という事を対象として保蔵方法を研究するとしても、その保蔵手段としての処理によつて尿素等のエキス成分に差異を生じ、その結果これら試料を放置し、揮発性塩基窒素等の増加を比較しても、この多少が保蔵処理により細菌の繁殖に影響が生じた事によるものか、或いは保蔵処理による尿素等のエキス成分の減少に原因するものか区別し得ない場合が生じる。

期くしてサメ皮の保蔵試験を行う場合にはその生皮について実験する事は現在の所不可能である。然し第3図に見る如く生皮を水洗し、尿素等をのぞいたものは通常の皮及び肉と同様の揮発性塩基窒素及び揮発性脂肪酸の発生曲線をあらわすから、これを用いるならば保蔵試験を通常の如く行う事が出来ると考えられる。然しこのような水洗皮についての試験は実際のサメ皮保蔵とは直接結びつかないもので、かかる試験は基礎的なモデル試験ともいうべきものである。

このように水洗したサメ皮を用いた保蔵試験は基礎的なモデル試験にすぎないが、兎に角サメ生皮では保蔵試験が行えないので、一応水洗皮にて試験を行い、その結果から出来れば實際面に利用出来るような推論を得たいと考えている。

終りに本研究に際し御助言を賜つた東海区水産研究所右田正男先生及び京都大学木俣正夫先生に深謝の意を呈す。亦実験に御助力を戴いた輸出品検査所高橋利郎氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 清水, 大石: 日水会誌, 16, 423 (1951).
- 2) TSUCHIYA, TAKAHASHI and YOSHIDA: Tohoku J. of Agricultural Research, 2, 119 (1951).
- 3) 高橋, 田中: 日水会誌, 15, 777 (1950).
- 4) 例えば SCHUTTLEWORTH and SEBBA: J. American Leather Chem. Assoc., 34, 343 (1939).

- 5) ROBERT and SOMER: J. American Leather Chem. Assoc., **34**, 34 (1939).
- 6) BEATTY and GIBBONS: J. Biol. Board Can., **3**, 77 (1937).
- 7) SIGURDSSON: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **19**, 892 (1947).
- 8) FRIEDEMANN: 7) より
- 9) 高橋: 日水会誌, **12**, 35 (1943).
- 10) 高橋, 松本, 新井: 日水会誌, **17**, 218 (1952).
- 11) 高橋, 田中: 水産研究会報, **3**, 328 (1950).
- 12) 清水, 大石: 日水会誌, **16** (12), 29 (1951).
- 13) 清水, 日引: 1952 年 4 月, 日本水産学会大会にて講演
- 14) 野口: 日水会誌, **1**, 121 (1932).
- 15) 須山, 徳広, 須山: 同上, **16**, 211 (1950).
- 16) 清水, 大石: 同上, **16** (12), 31 (1951).
- 17) GUSTAVSON: "Advances in Protein Chemistry," **5**, 361 (1949).

水産皮革の理化学研究—Ⅶ.

サメ皮の保藏について

高橋豊雄・田中武夫

(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals —Ⅶ.

On the Preservation of Shark Skin

TOYO-O TAKAHASHI and TAKEO TANAKA

In the previous paper ¹⁾, we suggested that a green shark skin is not a suitable material for preservation experiments, and that such experiments are practicable only for the skin washed free from urea.

The present work deals with the effects of water content upon the bacterial decomposition of the washed shark skin which has been either pressed, or dehydrated by brining. The results obtained are as follows:

(1) The pressed skin is more or less prevented from the putrefaction depending upon water content in the skin. This effect is most remarkable in accordance with the decrease of water content down to about 40 to 45 per cent, but very little when water content depletes below that extent (cf. Fig. 2).

As previously reported ²⁾, water content in a shark skin ranges from 42 to 46 per cent when water present between fiber-bundles has been removed as completely as possible by pressing. Consequently it seems that propagation of bacteria in the shark skin depends on the amount of water between fiber-bundles, but hardly on the water in the spaces among individual fibers of the bundle and bound-water.

(2) The skin treated with 5 to 10 per cent brine was successfully stored as long as a week. Whereas the one treated with 10 per cent brine was found rather difficult to be kept for two weeks at 30°C. without being putrefied.

(3) When treated with brine of lower concentration, the skin could be satisfactorily preserved for one to three weeks at 30°C. The success may be due to some action or actions other than dehydration of NaCl. The actions are supposed to attain a maximum effect at the concentration of 5 per cent of NaCl.

(1) TAKAHASHI, T., and TANAKA, T.: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., **19**, 185 (1953).

(2) TAKAHASHI, T.: Ibid., **19**, 341 (1953).

先に著者等が第6報¹⁾に於いて報告したようにサメ皮の腐敗過程に於ける揮発性塩基窒素, トリメチールアミン, 揮発性脂肪酸等及び皮の熱収縮温度がサメ皮の腐敗の指標として用いる事が不可能であり, 又仮

りに細菌による汚染という事を対象として保蔵方法を研究するとしても、その保蔵処理によりサメ皮中のエキス成分特にサメ皮に特有な尿素の含有量に差異を生じ、この際一般に皮の腐敗の指標として用いられる揮発性塩基窒素を測定すると、その消長が保蔵処理による細菌の繁殖状態の変化によるものか、或るいは保蔵処理による尿素含有量の変化によるものか、区別し得ない場合が多い。尙この事は揮発性脂肪酸を測定する場合にも同じような事が言えるようである。

このようにサメ皮の保蔵について研究しようとする際上記のような支障が生じるが、その原因となるものはサメ皮中に存在する尿素を主とするエキス分によるもので、水洗したサメ皮については通常のように保蔵試験を行ふ事が出来ると考えられる。

勿論このような水洗皮の保蔵試験は実際の保蔵とは種々異つた結果が得られると思われ、このような試験は単に基礎的なモデル試験ともいふべきものである。然し兎に角サメ生皮の保蔵試験が不可能であるので著者等は水洗皮について試験を行い、その結果から實際面に利用出来るような成果を得たいと考えた。

牛皮等の畜産動物皮の保蔵については多くの研究が報告されているが、サメ皮については山田²⁾が食塩と芒硝との保蔵効果を比較し、西沢³⁾がサメ皮の塩蔵中に生ずる赤サビの防止方法を報告しているのみである。

著者等はサメ皮の水分と保蔵性との関係及びサメ皮の塩蔵について実験し、二、三結果を得たので茲に報告する。

其の 1 サメ皮の保蔵性に於ける水分含有量の影響

物質に細菌が発育するためにはその物質が一定量以上の水分を有していることが必要で、その水分含有量は研究者によつて種々異つた値が報告されている。

THOM 及び LE FEVRE⁴⁾によると搾粕、その他の飼料に於いて細菌の発育を阻止するためにはその水分含有量が 18 乃至 20 % 以下である事が必要であると報告している。一方木保⁵⁾は細菌が培養基の表面にて発育するためには培養基の水分が 60% 以上である事が必要である事を見ている。又 WOLF 及び JONES⁶⁾は上記の水分は 50% 程度であると報告している。

サメ皮の保蔵が比較的困難であると言われるのは第4報⁷⁾に報告したように他の獣皮に比して多量の水分(約 70 乃至 85%)を有する事に原因するものと考えられる。而して第5報⁸⁾に記載したようにこの水分の内には皮を 5 乃至 10 kg/cm² の圧力にて圧搾する際に圧出される水分と、このような圧力にては尚圧出されない水分とがあり、これ等は各々皮の中の異つた場所に存在するようである。即ち前者は繊維束間の比較的広い間隙に存在する水分であり、後者は繊維束内の狭い間隙にある水分と所謂結合水であると考えられる。

サメ皮を 10 kg/cm² 程度に圧搾すると尚水分は 40 乃至 45% 程度存在するが、この皮の上にメチレンブルーのような水溶性色素を乗せても殆んど溶解しない。これはこのように圧搾された皮の水分が前記のように繊維束内の狭い間隙の水と結合水分であるために色素が溶解しないものと考えられる。

このように繊維束内の狭い間隙の水分が水溶性色素を溶解しないと言う事から考えると、これ等水分は細菌の繁殖に協力する事が少く、従つて繊維束間の広い間隙の水分が除かれた皮は腐敗し難いものとなるのではないか。

この事を確めるため水洗した生皮を圧搾脱水して水分含有量の種々異つた試料を作り、これ等を放置腐敗させて、皮の水分量と腐敗速度との関係を檢した。

実験 1 圧搾脱水皮の腐敗状態

(1) 5.5 kg/cm² にて圧搾、脱水した皮

先づ繊維束間の圧出され易い水分が大部分出たと考えられる圧力、5.5 kg/cm² にて圧搾脱水した皮を一

々 充分水洗してエキスを分るのぞいたアオサメ *Isuropsis glauca* の皮を用いた。

定日数, 30 乃至 32°C に放置し, 可溶性窒素の生成を検した。尚水洗皮にて対照試験を行つた。得た結果は第1図(A)の如くである。

図に見る如く圧搾しない皮は 30 乃至 32°C に放置すると日数の増加と共に可溶性窒素を増加し, 放置前, 皮 100 g 当り 20 mg 程度であつたものが, 1週間後には 550 mg 程度にも増加した。

圧搾脱水した皮は放置後 2 日目まで殆んど可溶性窒素を増加せず, 4 日目によりやく対照皮の場合の 1/3 程度を生じ, 7 日目に対照皮に近い値をしめた。

(2) $12.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて圧搾した皮

次に繊維束間の水分を殆んど完全に除いたと考えられるものについて(1)と同様の試験を行つた。即ち $12.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて皮を圧搾脱水し, この皮の腐敗状態を検した。

得た結果は第1図(B)の如くで, 対照皮の可溶性窒素の増加は前実験に於けるよりも速かであつたが, 圧搾脱水皮は非常に腐敗しがたく, 10 日後によりやく可溶性窒素量が 80 mg 程度に達したのみである。

実験 2 含有水分量と腐敗との関係

実験1に於いて認められるように $5.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて圧搾脱水した皮も対照のものに比して腐敗しがたいものとなるが, 30 乃至 32°C に放置すると 3 日目前後より腐敗し始め, 1週間にて対照皮と大約同様に腐敗する。然るに $12.5\text{kg}/\text{cm}^2$ にて圧搾脱水したものは 10 日間にても殆んど腐敗しない。

これは含有水分量の差異に原因するものと考えられるが, その水分は著者が先に予想したように皮の水分全体を意味するものではなく, 繊維束間の広い間隙にある水分ではなからうか。

この点を確めるために圧搾して水分の種々異つた試料を作り, これらを一定日数放置しその腐敗程度を比較した。即ち水洗したアオザメ皮を圧搾し, これを細切し, その半分にて水分を測定し, 他の半分を 30°C にて 10 日間放置し, 可溶性窒素及び揮発性塩基窒素を検した。

殆んど同様の試験を 2 回(実験 A 及び B)行い, 得た結果は第2図の如くである。

実験 A 及び B 共に水分含有量が 40~45% 以下の場合には水分の増減は細菌による可溶性窒素及び揮発性塩基窒素の生成に余り影響がないが, 40~45% 以上にては水分の増減はこれらの生成に対し大なる影響を生じた。

保蔵性と水分量との関係に就ての考察及び結論

第5報³⁾に記載したようにサメ皮を圧搾すると次第に透明となるが, 完全に透明となつた際に繊維束間の広い間隙の水分が殆んど除去されると著者は考え, そしてその際の圧搾皮の水分量が 42~46% である事を認めた。

本実験に於いても圧搾されて水分が 42.3% になつた皮は完全に透明であつた。尚前記のように 40~45% 以上に於ける水分の増減は腐敗速度に大きな影響を現し, 40~45% 以下にては余り影響が認められなかつた。

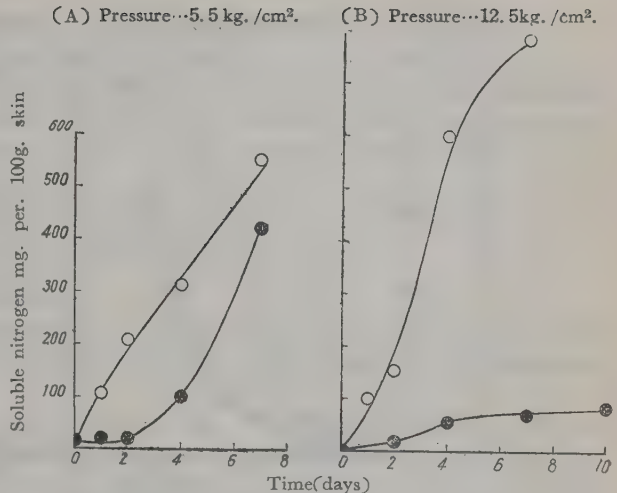


Fig. 1. Effect of pressing on the soluble nitrogen formation in washed shark skin during storage.

○.....Non-pressed skin ●.....Pressed skin

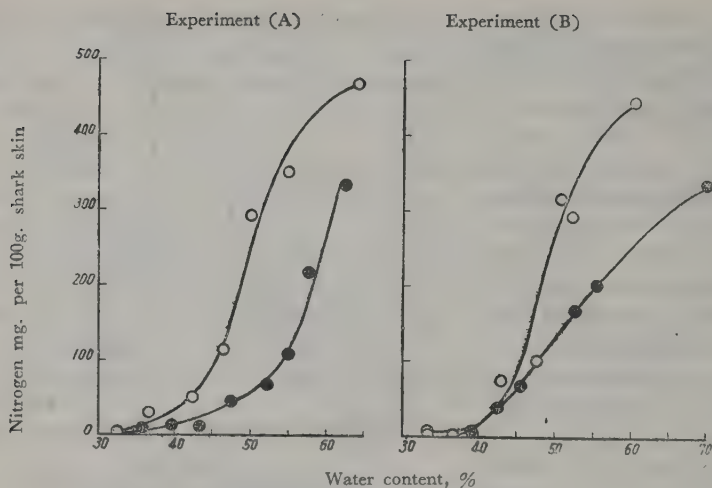


Fig. 2. Influence of water content on the bacterial decomposition of washed shark skin.

○.....Soluble nitrogen ●.....Volatile basic nitrogen

上記の事を併せ考えると繊維束間の水分が減少すると考えられる 40~45% 迄の水分の王脱と共に皮は顕著に腐敗しがたくなり、繊維束内の水分が減少すると考えられる 40~45% 以下の低下は皮の腐敗に対し前者の場合のような大きな影響を表わさないと言う事になり、従つて当初著者が予想したように繊維束内の水分及び結合水は細菌の繁殖に関係する事が少く、細菌の繁殖に関係するのは繊維束内の広い間隙に存在する水分であるという事が言えるものと思ふ。

実験条件のように 30 乃至 32°C にて 10 日間程度放置する場合には、皮を圧搾脱水し水分量を 32% 程度にすると殆んど腐敗しないが、このような水分にするのには 27 kg/cm² 程度に圧搾する事が必要であり、実用は困難であろう。尚細菌の繁殖に関係が深いと考えられる繊維束間の水分の大部分を除くにも 10 kg/cm² 程度の圧力が必須である。従つて圧搾による水分の除去という事を実際の塩蔵上の保蔵に利用するのは塩蔵と併用するのがよいと思ふ。

尚本実験に認められたような現象の起るのは、前記のように細菌が繁殖するための生理作用に利用しようとする水分が引出されて減少する事に原因すると考えられるが、又このような生理作用に対する以外に細菌の侵入経路である繊維束間の比較的大い間隙が圧搾されて狭くなり、細菌の侵入を困難となし、従つて細菌が表面のみに繁殖し腐敗し難くなるという事も一应考虑されるが現在の所何とも言えない。

其の 2 サメ皮の塩蔵についての一試験

一般にサメ皮を保蔵するためには塩蔵が行われ、主として撒塩漬法が用いられている。撒塩漬に際して切な事と言われているのは充分に水切れした塩皮を得る事である。これに就いては先に実験を行、第 4 報⁷⁾に報告した。

本実験は塩蔵方法の改良を目的とし、その基礎的な試験を行つた。特に前実験に於いて得られた結果、即ち皮がその水分量の減少と共に腐敗し難くなるという事に関連して、一般に云われているような塩蔵の保蔵効果に対し食塩の脱水作用が大きな役割をなしているものであるか否かに就いて実験した。

脱水の影響を知るためには種々水分量の異つた塩皮を得る事が必要であるが、それには立塩漬法によるのがよさそうに思われたので立塩漬処理した塩皮について実験した。

サメ皮の立塩漬の保蔵試験は在来全くなく、撒塩漬法について山田²⁾、西沢³⁾の二報告があるのみである。牛皮の塩漬については多くの研究があり、KAYE¹⁰⁾によると牛皮の立塩漬には 27 乃至 33% の食塩水が必要であるとの事で、又 GRASSMANN, HAUSAM¹⁰⁾ は 25% の食塩水を用いては結果が不良であると報告している。

又塩皮の保蔵性に対する含有水分の影響については STUART, FREY¹¹⁾ の報告がある。氏等によると水分が 49.5% 以下であると食塩は 13.9% にて安全に保蔵出来るとの事である。

実験 3 立塩漬処理したサメ皮の保蔵性

(1) 水洗したヨシキリザメ *Prionace glauca* の皮を 0~30% の食塩水に浸漬、冷所に放置し、2 日後にこれを取り出し、水切りした各々を密封容器に入れ 30°C に保存し、1 週間後にその揮発性塩基窒素量を測定した。

用いた試料の水分がその原料魚の個体及び魚種によつて異り、又同一魚体の試料にてもこれを塩漬するとその食塩濃度の差異により水分と食塩含有量に差異を生じ、このような塩皮をそのまま揮発性塩基窒素の値を表わす規準として用いると、腐敗の本体である皮質の量のまちまちなものを規準とする事になる。斯くして著者等は各試料について食塩をのぞいた固型物 100 g 当りの揮発性塩基窒素量を計算して結果を表わした。

尚塩漬後試料の一部についてその水分含有量及び食塩含有量を測定した。

塩皮の保蔵についての結果は第 3 図の如くであつて、使用した食塩液の濃度が 10% 以上であると 30°C にて 1 週間は安全のようであり、5% 以下になると急激に保蔵性が低下する。

塩皮の水分含有量は第 4 図の如くである。今この曲線を一応脱水曲線と略称すると、この脱水曲線と第 3 図の腐敗曲線とは 0 乃至 30% の広い範囲にてはそれらの傾向が異つている。

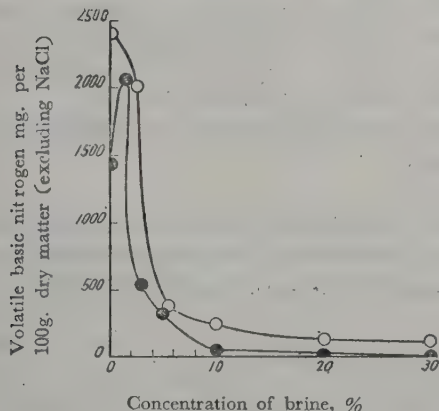


Fig. 3. Effect of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin. (Stored at 30°C., 1 week)
○..... Sample No. 1 ●..... Sample No. 2

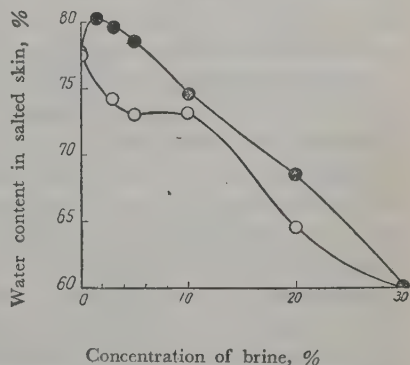


Fig. 4. Water content in shark skin treated with brine.
○..... Sample No. 1 ●..... Sample No. 2

* 第 5 図に見るように、このような条件で塩漬した皮はその水分中の食塩の濃度が使用した食塩水の濃度と大約一致している。従つてこのような条件にて食塩の皮への滲透はほぼ完了したものと思われる。

即ち試料 1 及び 2 の腐敗曲線は共に食塩濃度 5% 附近にて急激にその傾斜を変化し、一方脱水曲線にては試料 1 の場合だけ同様な傾斜の変化がありそうにも思われるが、試料 2 の場合には全く認められない。又試料 1 及び 2 はその脱水曲線が食塩濃度 10% 以上に於て顕著な低下をしめすが、腐敗曲線は 5% 以上に於て殆んど低下を認めない。

然し一方食塩濃度 3% 以下にては試料 1 及び 2 の各々について上記両曲線がその型を多少類似し合うようである。即ち試料 2 に於いてはその腐敗曲線が食塩濃度 1.5% の場合に最大値をしめし、一方脱水曲線は 1.5~3% に於て最小値をしめし、濃度に多少のづれはあるがその型が類似しているようである。

試料 1 は脱水曲線も腐敗曲線も試料 2 のような最大或るいは最小値をしめしていない。

第 5 図は塩皮の食塩含有量についての結果であるが、使用した食塩水の濃度と塩皮の食塩含有量とはほぼ比例し、又塩皮の食塩量をその水分に対して換算すると使用した食塩水の濃度と大略一致する。

(2) 前実験の諸結果を確めるため更に実験を行った。即ち 0 乃至 10% の食塩水にて、アオサメ皮 1 試料及びヨシキリサメ皮 2 試料を処理し、保蔵試験を行った。保蔵期間は 3 日、7 日、14 日及び 24 日の 4 区について行つた。

第 6 図はその保蔵試験の結果であり、第 7 図はこれら食塩水にて処理した皮の水分量である。

此等 2 図に見るように本実験の 3 試料の腐敗曲線は一二例外はあるが、その脱水曲線と類似している。尙試料 3 (青サメ皮) 及び試料 4 (ヨシキリサメ皮) には食塩濃度 5%, 試料 5 (ヨシキリサメ皮) には 3% 附近にて腐敗曲線の傾斜が急激に変化している。此等は前実験の結果と大略同様である。

保蔵期間が 1 週間の場合には 5~10% の食塩水処理にて一応の保蔵効果が得られるが、2 週間保蔵するのは 10% 食塩水にて処理してもやや困難のようである。

塩蔵試験についての考察及び結論

通常塩蔵の主要効果の一つとして食塩による脱水という事が言われているが、前記の著者等の実験結果にても 10% 以下の低濃度の食塩液にて処理した場合にはその腐敗曲線の型と脱水曲線のそれとが類似し、塩皮の保蔵皮に対し脱水が影響するようである。然し広い範囲の濃度について見ると腐敗曲線と脱水曲線とはその傾向を異にしている (第 3 図参照)。

又低濃度の場合についても食塩の保蔵性の一半は脱水によると考えられるが、その大半は食塩の他の性質によるように思われる。即ち実験 1 (其の 1) に見るように皮を圧搾し、その水分を除く事によつて 30°C にて 1 週間腐敗しないようにするには 63% 程度の水分のものを 45% まで低下させなければならぬが、塩漬液処理により防腐するには 5~10% 食塩水にて処理すれば前者と同様の目的が達せられ、その際の水分の低下は 67% が 65% に低下するのみである。

又ヨシキリサメ皮の一試料 (No. 4) が 1% 食塩水に漬けられた場合その水分は 87% をしめし、又ヨシキリサメ皮の他の一試料 (No. 5) が 5% 食塩水に漬けられた場合前者 (No. 4) と大略同程度の水分 (87%) を有しているが、後者は前者に比して遙に腐敗し難い。ヨシキリサメ皮とアオサメ皮にてこの点を比較すれば一層明瞭になる。

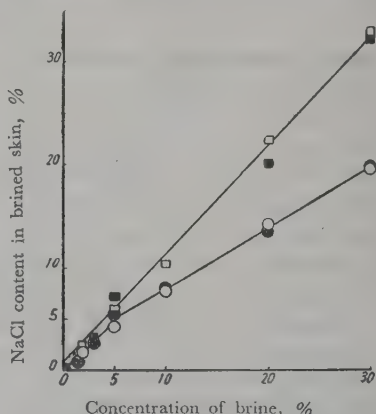


Fig. 5. NaCl content in brined shark skin.
(A).....Percent of water in brined skin
(B).....Percent of brined skin
○□.....Sample No. 1 ●.....Sample No. 2

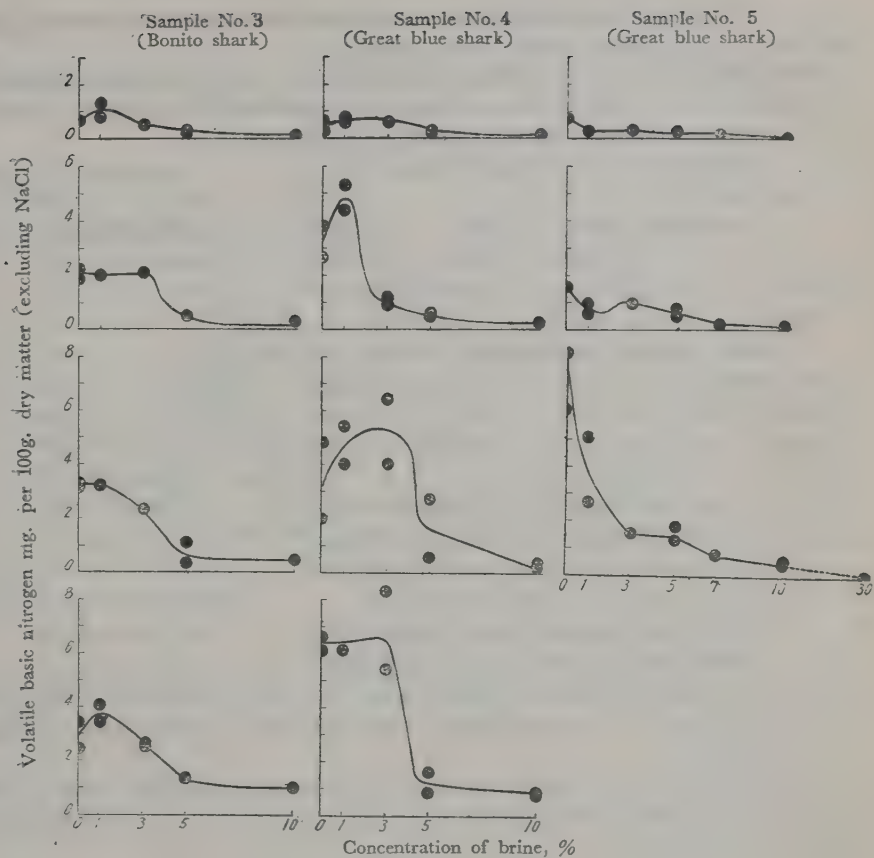


Fig. 6. Influence of the brine concentration on the putrefaction of brined shark skin.
(Stored at 30°C. for 3~24 days)

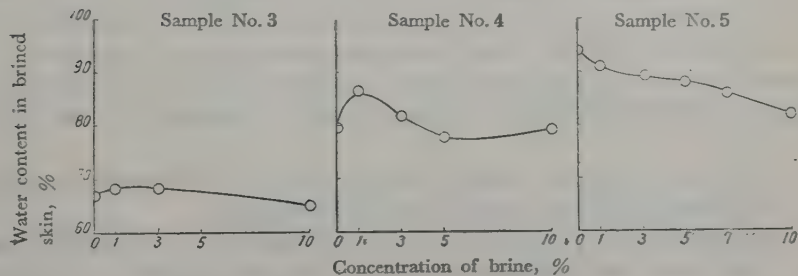


Fig. 7. Water content in brined skin.

從つて食塩水にて処理した皮を著者等の行つたような実験条件にて保藏する際は、その保藏効果は食塩の脱水効果によるよりも、食塩の他の性質によるものと考えられる。

食塩の脱水効果は上記のようにその保藏性は余り大なる影響を有していないようであるが、本実験のすべての試料に於て大約ながら 10% 程度まではその脱水曲線と腐敗曲線とがその傾向を類似し、試料 2, 3 及び 4 は 1 乃至 2% 附近にてその両曲線が共に最小及び最大値を表わしている。

このような脱水の最小値（これは寧ろ吸水の最大値と云ふべきものである）及び腐敗の最大値とが大約同濃度に表われるのは何故であろうか。

コラーゲンの分子間結合が稀薄食塩水にて開裂し、その開裂が食塩水のある濃度にて最大であるという事が知られているが¹²⁾、この事が原因してこの濃度にて最大の吸水が表われ又この場合に腐敗し易くなるという事も考えられる、然し著者等の実験によると第 8 図の如くヨシキリザメ皮のコラーゲンの分子間結合の最も開裂（熱収縮温度の低下より推定）するのは食塩水濃度が 3 乃至 5% 程度であるから、前記脱水及び腐敗の両曲線の最小及び最大値の表われた 1 乃至 2% とは大部分その濃度が異り、上記のような考えにてはこれ等両曲線の最小及び最大値の表われる事は説明出来ないようである。

前記の如く KAYE, GRASSMANN 等によると立塩漬にて牛皮を完全に保藏する為には殆んど飽和に近い食塩水が必要とするとの事であるが、著者等の結果によると水洗したサメ皮は 5 乃至 10% 食塩水にて処理すると 30°C にて 1 週間程度は保藏出来る。

このように著者等の場合に前記研究者の結果よりも遙に稀薄な食塩水にて一応保藏の目的を達する事が出来たのは保藏期間が短かつた事も考えられるが、尙著者等の用いた皮が充分水洗されたものでエラス成分が殆んどなく、又試料に当初附着した細菌が少い事等により低濃度の食塩水にて保藏出来た¹³⁾とも考えられる。

尙本実験の諸結果に見るごとく食塩水にて処理したサメ皮に於ける食塩の保藏効果は、食塩水のある濃度にて最小値をしめした後濃度の増加と共に顕著に増大するが、食塩濃度 5% 以上にてはこの効果は濃度の増加により余り増加しない。

摘 要

(1) 水洗したサメ皮を圧搾すると水分が 45% 前後に減少するまでは水分の減少と共に皮は顕著に腐敗し難くなるが、水分が 45% 以下の場合には水分の増減は皮の腐敗に対し前者のような顕著な影響を現わさない。この結果を第 5 報にて得た結果（圧搾脱水し繊維束間の広い間隙の水分を殆んど完全に除いたサメ皮の水分量は 42 乃至 45% である）と併せ考えると次のような事が言えるであろう。即ち皮の繊維束内の水分及び結合水は細菌の繁殖に関係する事が少く、細菌の繁殖に関係するのは繊維束間の広い間隙に存在する水分であるようだ。

(2) 水洗したサメ皮は 5 乃至 10% の食塩水にて処理すると 30°C にて 1 週間程度はやゝ完全に保藏出来るが、2 週間保藏する為には 10% 食塩水にて処理してもやゝ困難である。

(3) 比較的稀濃度の食塩水にて処理したサメ皮に対する食塩の保藏効果は少くとも本実験条件下（保藏温度 30°C、期間 1 乃至 4 週間）にては食塩の脱水作用によるよりも食塩の他の性質によるものと考えられる。

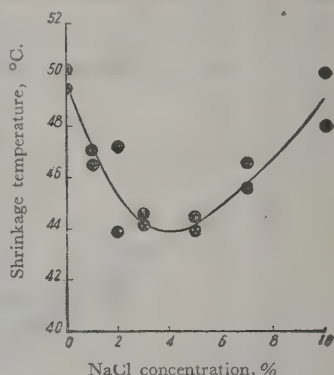


Fig. 8. Change of shrinkage temperature of shark skin in NaCl solution.

〔4〕 上記のような食塩の保蔵効果は食塩濃度5%にて最高に達するようである。

終りに本研究に際し御助言を賜つた東海区水産研究所右田正男先生、京都大学木俣正夫先生及び実験に御助力を賜つた有賀富美子氏に深謝の意を呈す。

文 献

- 1) 高橋, 田中: 日水会誌, **19**, 185 (1953).
- 2) 山田: 水産試験調査資料, **8**, 59 (1941).
- 3) 西沢: 南洋水産情報, **4** (4), (1940).
- 4) THOM and LEFEVRE: *J. Agr. Res.*, **22**, 179 (1921).
- 5) 木俣: 日水会誌, **3**, 139 (1934).
- 6) WOLF and JONES (木俣: 食品保蔵学, pp. 253 (1949) より)
- 7) 高橋, 塩川: 日水会誌, **10**, 1 (1953).
- 8) 高橋: 同 上 **18**, 9 (1953).
- 9) KAYE (1929) (HAUSAM: *Collegium*, **814**, 55 (1938) より)
- 10) GRASSMANN and HAUSAM (同 上)
- 11) STUART and FREY: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **29**, 630 (1934).
- 12) THEIS and STEINHART: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **37**, 433 (1942).
- 13) SLEMMONS: *J. Bact.*, **11**, 88 (1926).

水産皮革の理化学的研究—Ⅷ. 魚皮革の耐熱性に就いて（其の三）

高橋 豊雄・田中 武夫

（東海区水産研究所）

Physico-chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals—Ⅷ.

On the Heat Stability of Fish Skin and Lather (3)

Toyo-o TAKAHASHI and Takeo TANAKA

The purpose of the present work is to obtain essential scientific knowledge on which basis an efficient method may be established for manufacturing leather or glue from the fish skin. With this view in mind, we measured the shrinkage temperature (Ts) of the animal skin. Specimens of which skins were employed as the test pieces included 44 different species of fish, four terrestrial animals, and whale, as shown in Table 4 with the results obtained therefrom.

It was found that Ts of fish skin is independent of the body weight of a sample. Questions such as from what part of the skin, or at what angle, a test piece is cut out, do not seem to have important bearing with Ts (cf. Table 1—3, and Fig. 1).

As obvious from Table 4, Ts of fish skin is considerably different among species. It is interesting to note, however, that Ts of fish skin is lower than that of terrestrial animals, and that the skin collected from cold water fishes, on the whole, has Ts lower than that of species living in warm water. Ts of the skin have no relation to swimming mode and size which are different among various fishes.

Because of a wide range of Ts in degree depending on species as mentioned above, a fish skin must be properly treated according to its specific Ts, as far as the view held by Gustavson¹⁾ is acceptable. In other words, a skin must have its own tannery process depending on whether it was collected from a terrestrial animal, warm water fish, or a cold water habitat. And the same may be said with the glue manufacture.

1) "Advances in Protein Chemistry", Vol. 5, pp. 353 (1949).

序 論

古くからコラーゲンを水中で加熱すると収縮する事が一般に知られているが、最近の高分子化学的考えに依ると、コラーゲンが水中にて熱収縮するのは多分水和している微結晶が融解するためであろうと言われ¹⁾²⁾又更に熱力学的に不安定な繊維状の微結晶構造が分子の散乱、屈折した安定な構造になるものであろうとも考えられている³⁾。亦コラーゲンが加熱されるとその polypeptide 鎖間に存在して微結晶構造を支えている側鎖結合が開裂して、その微結晶構造が破壊するのであつて、この様に加熱によつて開裂する側鎖結合は

1953 年 4 月 30 日受理（印刷費負担）

東海区水産研究所業績第 112 号

水素結合であろうとされている⁴⁾。

GUSTAVSON⁴⁾は魚皮は牛皮に比して低温度で熱収縮を開始する事を認め、その理由として牛皮コラーゲンに於てはその polypeptide 鎖に存在する peptide 結合が polypeptide 鎖の相互間に水素結合を形成してその微結晶構造を強化しているが、魚皮コラーゲンの peptide 結合は前者の様に多くの水素結合を作らず、従つてその微結晶構造が不安定であるためであると言つてゐる。

この様に皮の熱収縮を開始する温度の高低は、皮を構成するコラーゲンの polypeptide 間の側鎖結合の数及び性質に関係するようである。而して GUSTAVSON によると、この側鎖結合はその皮の膨潤、酵素に対する性質、鞣製剤に対する性質等に影響するものであると云う。従つて若しも GUSTAVSON の言ふ事が事実であるならば、皮の熱収縮温度*（以下 T_s と略記する）の高低は製革作業に於ける皮の取扱方法について重要な指示を与えるものと考えられる。即ち保藏、石灰漬、もどし処理、鞣製等の作業方法はその皮の T_s を参照して処理するのがよいと思われる。更に亦常俊⁵⁾、菊地⁶⁾、大谷⁷⁾等の実験結果を参照して考えると、 T_s の高い皮程それから作つたゼラチンの性質が良好である。即ちゲル化温度が高く、又ゼリー強度も大きい。この事から皮の T_s の高低はその皮のゼラチン原料としての適否を示すものと考えられ、又大谷⁷⁾等の実験結果から考えると、 T_s の高低はその皮からゼラチンを製造する際の方法をも指示するものと云えるようである。

種々の獣皮の T_s が多くの人々⁸⁾ 9) 10) によつて測定され、60~68°C の値が報告されている。魚皮の T_s については GUSTAVSON¹¹⁾ がマダラ皮及びウナギ皮の T_s が夫々 40~45°C 及び 58°C であると報告し、亦著者も先にヨシキリザメ皮 (52°C)¹²⁾、ホシガレイ皮 (48°C)¹²⁾、モウカザメ皮 (52~53°C)¹³⁾、セイゴ皮 (55~56°C)¹³⁾ の T_s を測定報告した。

従つて前記の GUSTAVSON の考えに依ると魚皮は当然獣皮と異つた製革及び製膠方法を行ふべきであり、又魚皮にても T_s の高低によつてそれ等の処理方法に差異を設けるべきである。

著者等はこのような考えから、多くの種類の魚皮についてその T_s を測定し、魚皮の製革及び製膠方法に対し何等かの指針を得たいと考えて本実験を行つた。

実 験

先に著者等¹²⁾ は魚皮の T_s を測定する際、その試料の取扱方法について幾つかの注意すべき事を知つた。即ち試料は新鮮である事、漁獲後短時間内に測定出来ない時は水蔵するか或いは冷アセトンにて脱水する事、又アセトン脱水したものは T_s に影響する事なく 3 週間程度は保存出来る事等を確めた。

而して尚試料魚の大小、試料切片を魚体から切りとる際の部位及び切片を作る際に体軸に対し切片の長軸 (T_s の測定に際し収縮を生ずる方向) の切り取られる方向等が T_s の測定に影響する事も一応考えられる。試料を採取する際これらの影響の有無を知つておく事が必要と思われるので、先づこの点を随める事とした。尚 T_s の測定方法は著者等が先に報告したものの¹²⁾ に若干の改良を加えた方法である。

(1) 魚体の大小と皮の T_s の関係

同一魚種でもその魚体の大小が異なるとその魚体成分に種々の相違が生じる事が知られてゐる。皮の T_s については魚体の大小はどの様に影響するであろうか。

東京湾産の新鮮なセイロを実験材料としてこの点を確めた。得た結果は第 1 表の如くである。

若しこの結果について魚体重と皮の T_s との標本関与率を計算すると 0.01 となり、同一魚種に於ては魚体の大小と T_s との間に関係はないようである。

一般に皮を水中に浸漬し次第に水温を上昇させ、皮が収縮し始めた時の温度をもつてその皮の耐熱性を表示し、この温度をその皮の熱収縮温度と称している。

Table 1. The relation between body weight and Ts of fish skin (Common sea bass.....“Seigo”).

Sample No.	Body weight, g.	Ts of skin, °C.
1	143	54.7
2	188	55.1
3	189	53.4
4	212	52.9
5	326	54.2
6	345	54.6
7	446	52.7
8	648	54.6

ありそうにも見え、特にブリでは尾皮は背皮及び腹皮に比して低い様であるが、このブリ皮についての結果を分散分析すると $F=4.0$ [$F(0.05)_8=4.46$] となり Ts は部位の違いによつて差異を表わすとは云えない事が解る。

斯くして魚皮から試料片を切りとる際には一応部位を定める事はよいと思われるが、余りこの事に拘泥する必要はないようである。

(3) 試料片の切りとり方の Ts に対する影響

魚皮は平行に並んだ繊維の膜がその繊維の並列方向を略々直角になるように次々に重り合つて出来ている

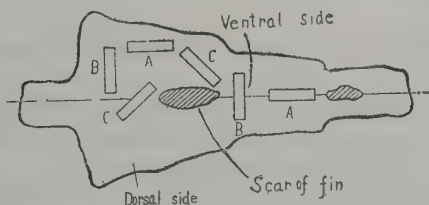


Fig. 1 Cutting of test pieces from shark skin.

から、試料片を原皮から切りとる際にその長軸の方向と繊維の並列方向の間に色々の組合せが出来る。この様に試料片の長軸に対する繊維方向が異なると、その皮の熱収縮状態に差異が生ずる事が考えられ、この熱収縮状態の差異がその皮の Ts の測定結果に影響する場合もありそうに思われる。

ヨシキリザメ皮を用いてこの点を確

めた。即ち第1図の様に試料片を切りとり方々の Ts を測定した。

得た結果は第3表の如くで、試料片の切りとり方による影響は認められなかつた。

(4) 種々の魚類の皮の Ts

過去に得た結果から冷水棲魚類の皮が温水棲魚類のものよりも Ts が低いのではなからうかと予想し、この考えを確める事の出来るように試料を採取した。尙第3報¹³⁾の結果を参照し、研究室にて新鮮な状態で入手出来たものは直ちに測定し、遠隔の地から持ち持ち帰る際には氷藏しうる便のある場合以外はアセト

(2) 魚体部位による皮の Ts の差異

牛皮についてはその組織の緻密であるか否かに依つて Ts に多少 (2~3°C) の差異があると云われている⁴⁾。小型の魚についてはこの点に就いて問題は起らないが、大型の魚にては試料片を部位を定めて切りとる必要があるか否かという事が問題となる。

この事をヨシキリザメ皮* 及びブリ皮** を用いて検した。測定結果は第2表の如くである。

表記の様に部位が異なると 2~3°C の差異が

Table 2. The effect of locality on Ts of fish skin.

Species of fish	Location	Ts of skin, °C.
Yellowtail (Buri)	Dorsal skin	49.6, 50.0, 50.5, 50.5
	Ventral skin	48.2, 50.2, 51.5, 51.9
	Tail skin	47.9
Great blue shark (Yoshikirizame)	Dorsal skin	50.0, 50.3, 51.0
	Ventral skin	49.5, 50.0, 50.5
	Tail skin	51.0

* 後記する試料 (VI) に属す

** 後記する試料 (IV) に属す

Table 3. The effect of cutting on Ts of shark skin (Great blue shark..... "Yoshikirizame").

Cutting direction§	Ts of shark skin, °C.	
	Dorsal skin	Ventral skin
A	51.0	50.5, 50.5
B	51.0	49.5
C	50.3, 50.0	49.5, 50.0

§.....cf. Figure 1

後 10 時間前後にて剥皮し、アセトン処理を行った。

試料(Ⅲ) 1953 年 3 月上旬新潟市沖にて漁獲したものを一昼夜 0°C に貯蔵した後剥皮し、0°C に保藏し、2~3 日後に Ts を測定した。

試料(Ⅳ) これらは温水棲息魚類を目的として採集したもので、1950 年 3 月上旬静岡県賀茂郡下河津村沖(水深 40 m, 水温 13.5°C)に於て大敷網にて漁獲されたものを漁獲後直ちに剥皮し、アセトン処理を行った。

試料(Ⅴ) 温水性淡水魚としてコイ、フナ、ウナギを選んだ。これらは 1950 年 3 月上旬東京築地の川魚商より活魚を入手し、死後直ちに剥皮し、直ちに Ts を測定した。

試料(Ⅵ) ニジマスは冷水性淡水魚として選んだもので東京都の多摩養鰯場にて死直後剥皮し、アセトン処理を行った。

セイロ、ボラは温水性魚類として用いたもので、東京湾にて漁獲された鮮度のよいものを剥皮し、直ちに Ts を測定した。

アイザメ、モウカザメ、ヨシキリザメ、ホシガレイは鮮度は良好と認められたが経歴は不明であった。

牛、豚は屠殺、剥皮後直ちに防腐冷蔵した皮を 2 ケ月後に測定した。兎は死後 2 日経過したものの皮、トノサマガエルは死直後の皮について Ts を測定した。

長須鯨は南水洋産の塩蔵皮** である。

前記の諸試料について測定した結果を取纏めたものが第 4 表で、これは Ts の低いものから順次に記載した。

試料(Ⅶ) は冷水性の魚を目的として用いたものであるが、これらのうちの或ものはアセトン処理後の脱水皮を 0°C ではあつたが、実験の手違ひの為比較的長期間放置した後に Ts を測定した。先に第 3 報に於いてアセトン脱水皮は 7~10°C にて 3 週間、Ts を変化する事なく保存出来ると報告したが、上記の試料(Ⅶ)の或ものは 0°C とは言へ 60 日以上保存した後に Ts を測定した。従つてその値が死直後のものと幾分相違があるとも考えられる。これ等は第 4 表中 * 印を附したもので一応参考迄に表記した。

尙カナガシラ、ナガツカギソ、スケトウダラ及びトラフグの 4 種について 0°C に 15~25 日間保存した、アセトン脱水皮の Ts と、45~60 日間保存したものの Ts との差異を F 検定したが、 $F_0=0.42$ ($F(0.05)=10.13$) であつて、両者の間に差異はないようである。従つて 0°C に於てアセトン脱水皮は 60 日間 Ts

* 魚皮を剥皮後短時間冷水で洗滌し、10°C 以下のアセトンにて脱水し(脂肪の多い場合は更にこれをエーテルで処理する)風乾し、密封保存する。

** 第 1 報に記載した様に皮の Ts は塩蔵により低下するものであるから、本試料はこの点不満足のものである。然し第 4 表に見る如くこの試料にても約 61°C を示し、鯨皮が獣皮と同様な Ts をもち、魚皮に比し遙に高い事は解る。

ン脱水* して持ち帰つた。

測定に供した試料は次の如くである。

試料(Ⅰ) これらは試料(Ⅱ)及び(Ⅲ)と共に冷水棲息魚類を目的として 1948 年 12 月中旬岩手県宮古市沖に於て底曳網にて漁獲したものを 7 日間完全に氷藏し、その後剥皮し、アセトン処理を行ったものである。

試料(Ⅱ) 1949 年 5 月上旬同じく宮古沖(水深 100~350 m, 水温 3~7°C)にて漁獲したものを漁獲

Table 4. Shrinkage temperature (Ts) of the skins from different fishes and terrestrial animals.

Species	Date on collection §	Ts, °C.	Remarks §§	Species	Date on collection §	Ts, °C.	Remarks §§
バラメヌケ Rockfish <i>Sebastes baramenue</i>	II	33.5~37.2	C	ホーボー Sea robin <i>Chelidonichthys kumu</i>	IV	44.1, 45.2	
アブラツノザメ Dogfish <i>Squalus suckli</i>	"	34.5~38.7	" *	オコゼ (Okoze) <i>Inimicus japonicus</i>	"	44.7~46.6	
アブラガレイ Arrow-toothed halibut <i>Atheresthes evermanni</i>	"	35.0, 35.5	" *	アサバガレイ (Asabagarei) <i>Lepidosetta mochigarei</i>	■	46.8, 46.9	
ナガツカ (Nagatsuka) <i>Dinoguneilus grigorjewi</i>	"	36.1~39.7	"	ヒラメ (Hirame) <i>Paralichthys olivaceus</i>	I	47.0, 48.7	
スケトウダラ Alaska pollack <i>Theragra chalcogramma</i>	"	36.3~39.4	"	"	■	48.0, 48.0	
"	■	38.1, 38.6	"	"	■	48.1, 48.8	
マガレイ Flatfish <i>Limanda herzensteini</i>	II	36.9	*	ブリ Yellowtail <i>Seriola quinqueradiata</i>	IV	47.9~51.9	
アイナメ Greenling seatrout <i>Hexagrammos otakii</i>	"	37.3	"	チダイ Porgy <i>Euvynnis japonicus</i>	II	48.9, 49.3	W
ババガレイ Slime flounder <i>Microstomus Achne</i>	"	37.4~41.0	"	"	I	50.4~51.7	"
ソーハチガレイ (Sohachigarei) <i>Cleisthenes herzensteini</i>	"	37.8, 38.3	" *	サバフグ (Sabafugu) <i>Sphaeroides spadiceus</i>	IV	49.4~49.7	W
カナガシラ Gurnard <i>Lepidotrigla stauchi</i>	"	38.3~42.1	" *	サバ Common mackerel <i>Scomber japonicus</i>	"	51.5~52.5	"
サメガレイ Shark-skin flounder <i>Cnidoderma asperrimum</i>	"	38.6, 39.0	"	イサキ (Isaki) <i>Parapristipoma trilineatum</i>	"	51.6, 52.2	"
マダラ Cod fish <i>Gadus macrocephalus</i>	"	38.7~42.5	C	トビハゼ (Tobihaze) <i>Periophthalmus cantonensis</i>	"	51.8, 51.9	"
"	■	40.0	"	メジロザメ Ground shark <i>Carcharinus japonica</i>	VI	52~53	"
イタチウオ (Itachiwo) <i>Brotula multibaratus</i>	II	39.2~41.0	"	モーカザメ Salmon shark <i>Lamna cornubica</i>	"	52.2~53.3	C
ホッケ Atka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i>	■	39.3, 39.8	"	カワハギ Leather fish <i>Monacanthus cirrhifer</i>	IV	52.3, 52.4	W
クサウオ (Kusauo) <i>Cyclogaster oustoni</i>	II	39.5	"	セイゴ Common sea bass <i>Lateolabrax japonicus</i>	VI	52.7~55.1	"
アカガレイ Flathead flounder <i>Hippoglossoides dubius</i>	■	39.8	"	ヨシキリザメ Great blue shark <i>Prionace glaucus</i>	"	52~53.5	"
アソコウ Goosefish <i>Lophomus setigerus</i>	II	40.2~41.7	"	ウナギ Eel <i>Anguilla japonica</i>	V	53.5~54.9	"
ムシガレイ Roundnose flounder <i>Eopsetta grigorjewi</i>	"	40.2~42.9	"	ボラ Mullet <i>Mugil cephalus</i>	VI	54.2~55.7	"
メイタガレイ Frog flounder <i>Pleuronichthys cornutus</i>	"	40.5~40.9	C *	トノサマガエル Frog <i>Rana nigranaculata nigromaculata</i>	"	54.7, 54.8	
アイザメ (Aizame) <i>Dalatias atromarginatus</i>	VI	40.7~42.3	"	フナ Wild goldfish <i>Carassius carassius</i>	V	55.1~57.0	W
オキギス (Okigisu) <i>Argentia semifasciata</i>	II	40.8, 41.0	"	コイ Carp <i>Cyprinus carpio</i>	"	55.9~58.2	"
メダマガレイ (Medamagarei) <i>Dexistes vikuzentus</i>	"	41.5~43.6	"	豚 Pig <i>Sus scrofa var. domesticus</i>	VI	58.8~60.1	
ヤナギムシガレイ Flounder <i>Tanakius kitaharae</i>	I	42.3~43.2	"	兎 Rabbit <i>Oryctolagus cuniculus var. domesticus</i>	"	59.6	
"	■	42.9, 43.3	"	長須鯨 Fin whale <i>Balaenoptera physalus</i>	"	60.5~61.5	
ニジマス Rainbow trout <i>Salmo irideus</i>	VI	42.3~44.3	C	牛 Cattle <i>Bos taurus var. domesticus</i>	"	61.9~62.9	
トラフグ Globefish <i>Sphaeroides rubripes</i>	II	43.8~46.2	"				

§ 1. Taken from the depth of Pacific coast of Japan, December 1948

II. Ditto (Temperature of water, 3~7°C), May 1949

III. Taken from the northern region of the Japan Sea, March 1953

IV. Taken from the Sagami Bay (Temperature of water, 13.5°C), March 1950

V. Brought alive from market

VI. Date of collection omitted

§§ C. Cold water fish W. Warm water fish * Value somewhat unreliable

を変化する事なく保存出来るものと考えられる。

上記の如く牛、豚、サメ、鯨及び * 印の試料を除いた他のすべての試料の T_s は、死直後或いは死後良好に保存されたものについて測定された値であるから、生体或いは死直後の皮の T_s を示すものと考えてよいと思う。

考 察

第4表に記載したように魚皮の T_s はすべて獣皮のそれより低い、又これら T_s はその種類によつて異り、コイ、フナのように T_s が獣皮のそれと殆ど同様な 60°C 近いものから、カレイ類のように 40°C 以下のものまで種々様々である。

これらの結果について魚皮を製革或いは製膠すると云う立場から考察し、更にこれら T_s の差異が魚類の外周条件或いは魚類の性質とどのように関連するかについても二、三の考察を試みた。

(1) 熱収縮温度 (T_s) より見た製革及び製膠に於ける魚皮の処理方法について

序論に記したように、GUSTAVSON は皮の T_s の高低は皮を構成しているコラーゲンの peptide 鎖の間の側鎖結合の多少に基き、* 且コラーゲンに鞣剤、酵素等が作用する際には、この側鎖結合の少ないもの程容易に作用すると考えている。若しも氏の考えが事実であるならば、 T_s の低いものは高いものよりも鞣剤と反応し易く、酵素によつて浸され易いという結果を生ずる。又諸研究者^{9) 10)} の実験結果から、 T_s の高い皮程良好なゼラチンを化成し、亦ゼラチンの製造条件、特に熱抽出操作は原料皮の T_s を考慮して行うのがよい様に思われる。従つて T_s が獣皮よりも低く且種類によつて多種多様である魚皮に於いては、その製革或いは製膠する際の取扱に充分なる考慮が必要であらう。

例えば戻し処理(クラチン、エラスチン等を除く事を目的としてトリプシン製剤で皮を処理する作業)に際して、 T_s の高い、従つて peptide 結合が封鎖されているものが多いと考えられる牛皮等にては、トリプシンの至適温度に近い 40°C 附近で処理してもコラーゲンが消化される様な事はないが、 T_s の低い、従つて peptide 結合が遊離したまゝで存在するものが多いと思われる魚皮は、上記のような温度で処理するとコラーゲンが分解され、銀浮を生じ、又時には弾力性のない所謂膜のない革となる。尙魚皮の中でも比較的 T_s の高いヨシキリザメ皮にては上記の消化温度を $30\sim 35^\circ\text{C}$ にて行う事が出来るが、 T_s の低いアイザメ皮及びタラ皮等にては 30°C 以上にする事は危険である**。

牛皮のように側鎖結合を多く有するものは、石灰漬により或る程度側鎖結合を開裂させて鞣剤との結合を促進する事も必要のように考えられるが、魚皮のように元々側鎖結合が少く、遊離の極性基が多量に存在すると考えられるものは、上記のような意味で石灰漬を行う必要はなく、石灰漬は共雑蛋白質の除去という事を目的として行われるべきであらう。

CHATER⁸⁾ は小牛皮を8日間石灰漬すると、石灰漬前に 65°C であつた T_s が 50°C に低下する事を認め、又 HOBBS¹⁰⁾ は牛皮を石灰漬すると当初 60°C であつたものが 50°C に低下するが、この石灰漬皮を水洗すると再び 58°C 以上に回復すると報告している。

このように牛皮にても石灰漬すると T_s は低下するが、石灰を除くと T_s は石灰漬前に近い値に回復するようである。ヨシキリザメ皮では著者が夏期(液温 $20\sim 24^\circ\text{C}$)及び春期(液温 $14\sim 17^\circ\text{C}$)に4倍量の4%

* T_s の差異はこの様に分子の内部構造の差異によると考えられるが、魚皮の繊維組織は獣皮のそれに比して遙に簡単なものであるから、この様な組織の差異が T_s の高低に原因すると云う事も一応考えられる。然し魚皮同志の間でも T_s は相当異り、且組織の異なるコイ皮の T_s と兎の皮の T_s が大約同様であると云う事を考えると、繊維組織の状態は T_s の高低に対し余り関係がないようである。

** この点については後刻詳細に報告する。

水酸化カルシウム懸濁液に浸漬し、一定日数後に水洗し、更に1%硫酸溶液で処理し、再び水洗してその皮のTsを測定したが、その結果は第2図の如くである。

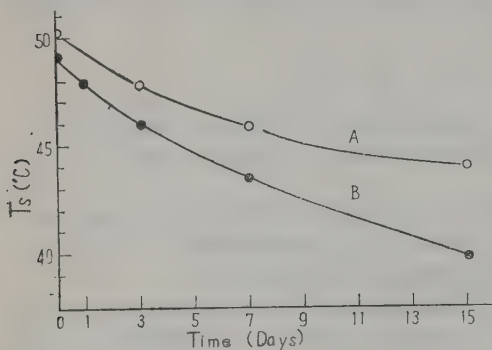


Fig. 2 Lowering of Ts of shark skin during the liming (Great blue shark—"Yoshikirizame").

Curve A.....Temp. of lime liquor used, 14~17°C.

Curve B.....Temp. of lime liquor used, 20~24°C.

すると、皮繊維の面が急激に鞣製され、繊維内部へ鞣剤が浸入し難くなり鞣製が不充分になる。この様な革は柔軟性に乏しい。

而してコラーゲン分子の極性基が側鎖結合をなして相互に封鎖し合う場合には、遊離の極性基の場合よりも鞣剤と結合し難いと云われている⁴⁾。従つて魚皮を牛皮と同様な鞣液で鞣製すると、牛皮では前記のような表面に於ける急激な鞣しが生じない場合にも、魚皮では牛皮よりも遊離の極性基が多いと考えられるので、この初期に於ける表面の急激な鞣しが生じる憂が多い。従つて魚皮では牛皮の場合よりも収斂性の弱い稀薄な鞣液で鞣製を開始する事が必要である。この事は Ts の高い魚皮と低い魚皮との間にも同様の事が考えられる。即ち後者は前者よりも更に一層収斂性の弱い鞣液で鞣製し始めるべきである。

著者等は上記諸事項に注意して、Ts が約 43°C でクロム鞣¹⁾が困難であると云われているアイザメ皮を酸脱脂し、一浴クロム鞣を行い、良好なる革を作る事が出来た。

(2) 魚類の外固条件及びその性質と魚皮の Ts との関係

第4表に見られる様に魚種によつてその皮の Ts は様々に異なるが、この様な差異はどのような外固条件或いはどのような魚類自身の性質に関係しているのだろうか。これに関して若干の考察を行った。

(a) 棲息水温との関係:

第1報及び第3報の二、三の結果から著者は棲息温度が皮の Ts に関係するという事を推測したが、第4表の多くの結果について見ると冷水性魚類(試料(I)(II)及び(III)の大部分)はその皮の Ts が45°C以下でその中には40°C以下のものもある。これに反して温水性魚類(試料(IV),(V))は殆どその皮の Ts が50°C前後或いはそれ以上である。かかる結果は鹹水産のものについての結果であるが、淡水産のコイ、フナ及びニジマスの3種について上記の点につき、やゝ多数の試料を用いて検した。その結果は第5表の如くで、冷水性のニジマスは温水性のコイ及びフナに比しその Ts は明かに低温であつた。

此等の結果から魚皮の Ts はその魚類の棲息水温に関係し、棲息水温の高い魚の皮は Ts が高く、棲息水温の低いものはその皮の Ts も低いという事が云えるであろう*。

* 第4表に見る如くモウカザメ皮のみはこの点に関し例外であるが、その理由は解らない。

この様にヨシキリザメ皮では、石灰漬後完全に石灰を除去しても尙石灰漬前に比して Ts が低下し、特に夏期に於ては日数の増加と共に速かに低下する。夏期に15日間浸漬したもの(Ts...39°C)は表皮が毀損し、皮質が脆弱であつた。

これらの結果から、魚皮では石灰漬は短期間にすべきであり、ヨシキリザメ皮では夏期にて1週間、春期にて2週間を越えてはならない。

鞣製に際し、その初期に於いて急激な鞣しが生じる事は避けるべきで、特に細工物、靴、革革のような薄物革を目的として皮が鞣される場合には先ず収斂性の弱い稀薄な鞣液に浸漬して鞣し始める事が必要である。もしも皮を最初から収斂性の強い濃厚な鞣液に浸漬

Table 5. The comparison among the Ts of skins of rainbow trout, wild goldfish and carp.

Species	Ts of skins, °C.
Rainbow trout (Nizimazu)	Sample 1...42.3, 42.6, 44.0
	" 2...43.8, 44.0
	" 3...44.0, 44.0
Wild goldfish (Funa)	Sample 1...55.2, 55.3, 55.3
	" 2...55.4, 55.5, 56.2
	" 3...56.0, 56.5
	" 4...56.1, 56.3
	" 5...56.2, 56.7
	" 6...56.6, 57.0
Carp (Koi)	Sample 1...55.9, 56.3
	" 2...56.0, 56.5
	" 3...57.4, 57.5
	" 4...57.7, 57.7, 58.1
	" 5...57.8, 58.0
	" 6...58.0, 58.0, 58.2

トビハゼ (52°C) 等の皮と同様のように思われる。

詳しくして所謂大型魚、小型魚という事は、皮の Ts の高低とは少くとも棲息水温に就いて認められたような明瞭な関係はないようである。

(c) 魚類の活動性との関係：

その魚類が活動性か否かという事が、その魚体組織の性質に関連する事も一応考えられるので、魚皮の Ts と魚類の活動性との関係を考察してみた。

サバ、イサキの2種をサバフグ、カワハギ、トビハゼの3種と比較(第6表参照)する事によつて解る様に、これらは棲息水温が大体同じであり、従つてその Ts も比較的近接するものであるが、その活動性という点に於ては大いに異なる。又淡鯉の差はあるが、ニジマスとカレイ類についても同様の事が認められる。

従つて魚類の活動性という事は魚皮の Ts には無関係なものと考えられる。

摘 要

1) 魚皮の Ts はその試料片を切りとつた魚体の部位、その試料片を切りとる方向及びその魚体重量(同種間の)には無関係である。

2) 48 種類の魚類についてその皮の Ts を測定したがその値は多種多様で最高はコイ皮の 55.9~58.2°C、最低はアブラガレイ皮の 35.0~35.5°C であり、すべて鱗皮の Ts よりも低かつた。

3) 異種類の魚類がその皮の Ts を上記の如く異にするのは、それら魚類の棲息水温の高低と関係し、冷水性魚類の皮の Ts は温水性魚類の皮のそれに比して低い。

従つて東北、北海道方面の底曳網で漁獲される魚類の皮は極めて Ts が低く、それを製革するには考察(1)に述べた注意を充分払うべきである。尙此等は製膠原料としては余り適当なものとは云えない様に思われる。一方南方海面の上層を遊泳するサメの皮等は、製革にも製膠にも魚皮としては良好な原料と云う事が出来るであろう。

(b) 魚型の大小との関係：

先に同一魚種にて体重の多少はその魚皮の Ts と関係がない事を認めたが、異種類の魚の間ではその魚型の大小と Ts との間にどのような関係があるかを考察してみた。

第4表に於いて冷水性魚類の内、中程度の大きさの魚類であるアブラツノザメ、アブラガレイ、カスベ、アンコウ、アイザメの皮の Ts は大約 36~42°C で、他のすべての冷水性小型魚類のそれは大略 34~45°C であり、両者の間に明かな差異は認められない。又温水性のものでも大型魚類であるサメの皮(52~53°C)は小型魚類のセイゴ(53~55°C)、ボラ(54~56°C)、

Table 6. The relation between the swimming mode of fish and Ts of the skin.

Species	Ts of skins, °C.
Fish swimming speedy	
Saba...Common mackerel	51.5 52.5
Isaki	51.6, 52.2
Fish swimming slowly	
Sabafugu	49.4 48.7
Tobihaze	51.8, 51.9
Kawahagi...Leather fish	52.3, 52.4

4) 皮の T_s の高低はその皮の製革及び製膠方法を指示するものと考えられ、従つて北海道、東北方面で底曳網にて漁獲される魚類の皮（概して T_s の低いもの）は製革及び製膠に際しては慎重なる注意が必要である。一方南方海面の上層を遊泳するサメの皮等（ T_s の比較的高いもの）は製革にも製膠にも魚皮としては良好な原料と考えられる。

5) T_s の高低は魚型の大小（異種間の）及びその魚の活動性には無関係である。

終りに臨み本研究に際し御助言を賜つた右田正男先生、魚類の学名等に就いて御教示を賜つた阿部宗明氏並びに実験材料の採集に御助力を賜つた中井逞氏、猿田達雄氏、石橋正氏に深謝の意を表する。

文 献

- 1) WÖHLISCH: *Biochem. Z.*, **247**, 329 (1932).
- 2) CHERBULIES, JEANNERET and MEYER: *Z. physiol. chem.*, **255**, 241 (1938).
- 3) MIRSKY and PAULING (1936), KÜHN (1937). ... (GUSTAVSON: "Advances in Protein Chemistry", Vol. 5, pp. 369 (1949). より)
- 4) GUSTAVSON: "Advances in Protein Chemistry", Vol. 5, pp. 353 (1949).
- 5) 常 俊: 神戸工試, **2**, 1 (1940).
- 6) 菊地実, 菊地真一: 工化会誌, **42**, 782 (1939); **44**, 441 (1941).
- 7) 大谷, 下条: 日水会誌, **15**, 131 (1949).
- 8) CHATER: *J. Intern. Soc. Leather Trades Chem.*, **13**, 427 (1929).
- 9) POWAYNIN and AGGEN: *Collegium*, **650**, 198 (1924).
- 10) HOBBS: *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **35**, 272 (1940).
- 11) GUSTAVSON: *Svensk Kemisk Tidskrift*, **54**, 74 (1942).
- 12) 高 橋: 日水会誌, **12**, 35 (1943).
- 13) 高 橋: 同上, **15**, 599 (1950).

水産皮革の理化学的研究—Ⅸ.

サメ皮の膨潤について (其の一)

高 橋 豊 雄

(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals—K.

Swelling of Shark Skin (1)

Toyo-o TAKAHASHI

The swelling of skin, which plays a significant role in the preservation of skins and leather manufacture, was studied with the shark skin, an important raw material of marine leather. The present work deals particularly with the swelling of shark skins in acid solutions and with the dissolution of nitrogenous matters the latter of which seems to serve as an index of the decomposition of hide matter.

Results obtained are as follows:

(1) In HCl solution, as the pH value decreased below 3.5~5, the shark skin became increasingly swollen. It seems that the pH value fluctuates depending on the history and/of nature of an individual skin, while it generally increases with the decrease of freshness in the skin (cf. Fig. 2).

(2) In shark skin, the swelling and the soluble nitrogen abruptly increased at a pH value below about 3 (cf. Fig. 3).

(3) In each solution of either HCl, H_2SO_4 , or H_3PO_4 , the maximum swelling of shark skin was observed at a pH value of about 2, and at that time the skin was considerably decomposed. The shark skin had the same aspect at pH 0.3~0.4 as in water, but with decreasing pH value it lost its weight. In the range of pH 0.3~3.5, the amount of soluble nitrogen vs. the pH value of the solution ran in parallel to the degree of swelling vs. the pH value. Below pH 0.3, the soluble nitrogen rapidly increased, and the skin weight decreased (cf. Figs. 4~7).

(4) The effects of HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , and CH_3COOH at the same pH values on the swelling of shark skins are in the following order, $CH_3COOH > HCl \approx H_3PO_4 > H_2SO_4$. The functions of acetic acid on the swelling and dissolution of shark skin were different from those of the others (cf. Figs. 4~7).

(5) The cattle hide became increasingly swollen at pH values below about 4 and attained the maximum swelling at the pH value of about 2.5, but even at this point only a small amount of the soluble nitrogen could be detected (cf. Fig. 8).

(6) Comparing the swelling of skins of carp, wild goldfish, shark, and rabbit with their natural thickness, the degree of swelling was found highest with the first two. Shark skins in acid solution swelled much more than cattle hide splitted to the thickness of the former (cf. Table 3).

The skin of ground shark (*Carcharinus japonica*) swelled in an acid solution as much as those of great blue shark (*Prionace glaucus*) and bonito shark (*Isurus glaucus*). But the amount of nitrogen dissolved from the former was much smaller than those from the latter (cf. Table 5).

From the results obtained above, it may be concluded that the fish skin swells and dissolves in the acid solution much more than cattle hide. The extents in the swelling and dissolution are likely influenced by the histological difference in animal skins, i.e. fish skin is made of a simple structure, and cattle hide made of an entangled fiber structure.

序 論

ゼラチンと同様に乾皮を水に浸漬すると吸水し、容積、重量を増加し、元の生皮と殆んど同様な状態になる事が知られている。このように水によつて膨潤する現象の本質はホドゲル状態に於いて不明であるが、皮に於いては先づ繊維束間の比較的大い間隙に水が滲透し、この水が毛細管現象により繊維束内の狭い間隙に滲透し、繊維の表面に吸着し、更にコラーゲン・ミセル中に滲透し、その一部はコラーゲン分子と結合していると考えられている。

このようにして生ずる膨潤は、浸漬した液の水素イオン濃度によつて著しく影響され、牛皮は pH 4~7⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ にて最少の膨潤をしめし、pH 2.5⁽³⁾ 及び 12⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 附近にて最大の膨潤を現わす。

PROCTER, LOEB⁽⁶⁾、清水⁽⁷⁾等は酸による皮(コラーゲン)の膨潤の増大を DONNAN の膜平衡の理論によつて説明しているが、酸膨潤(酸によつて生ずる膨潤)には酸の陰イオンの影響⁽⁸⁾、該分子効果⁽⁹⁾及びコラーゲンをその内部結合の影響⁽¹⁰⁾等もあるようであつて、DONNAN の理論のみにては説明出来ないようである。

皮の膨潤は生皮の保存及び製革作業に深い関係のあるものである。即ち皮が細菌によつて毀損される程度はその水分含有量と関係し、乾燥、塩蔵等は皮の水分を少くする事によつて細菌の繁殖を阻止しているのである。又鞣液に生皮を浸漬する際、その生皮の膨潤度の大小は鞣製剤の結合を左右するものである⁽¹¹⁾。即ち皮が膨潤すると繊維及びミセルの空間を拡大し、巨大分子である鞣剤の滲透を容易にする⁽¹²⁾。靴底革の如く多量の鞣剤を皮に吸収させる必要のあるものは膨潤の大きい状態で生皮をタンニン液に浸漬するが、余り量の吸収の必要のない靴底革のようなものは生皮は膨潤の小さい状態で鞣液に浸漬する。植物タンニン液液が酸著して酸となり、感変に酸性となり皮が異状に膨潤して業者を悩ますことがあり、又製革作業に於いては種々の目的にて生皮を種々なる pH 値の液にて処理するが、この際そのまゝの液に生皮を浸漬すると、生皮が感変に膨潤する場合がしばしばある。このような際にはこの液に食塩等を添加して膨潤を低下させている。

このように膨潤という事は製革作業上重要な役割を有しているものであり、特に魚皮は酸に対して敏感で容易に侵されると云われているが、この点についての研究は比較的少く、越智⁽¹³⁾、清水⁽¹⁴⁾、大塚⁽¹⁵⁾がその一端を観察しているのみである。

著者は水生皮革の重要原皮であるサメ皮について、その膨潤状態を牛皮の場合と比較しつつ検し、又魚皮に於いて特に重要であると考えられる酸膨潤が如何にして阻止出来るか、又牛皮等には全く実験の必要のないと考えられるような濃厚な鞣溶液中に於ける生皮の行動をサメ皮の腐蝕処理という立場から研究した。

先づその第1部としてサメ皮の酸膨潤について詳しく検し、又他の動物皮の酸膨潤をも検して、サメ皮のそれと比較検討した。

実 験 の 部

測 定 方 法

一般に膨潤度を測定するには試料の容積或いは重量の変化を検する場合が多く、著者は皮の重量変化を

測定した。

皮を酸溶液に浸漬した際に認められる重量変化が水分の増減のみによつて生じる場合にはその重量変化から直に膨潤度の変化を知る事が出来る。然しサメ皮を酸液に浸漬すると、或る pH 値に於いては膨潤を生じると共に比較的多量の皮質が溶出し、従つてその重量変化はたゞ単に水分のみならず、皮質自身も関係し、このような場合にはその皮の重量変化を以つて直に膨潤度の変化とする事は正しい事ではない。

皮質の溶出が生じる場合には厳格な意味での膨潤度を測定するにはその際の水分含有量を測定すべきであり、又重量変化から膨潤度を知らうとするならばその際の皮質の溶出量を補正すべきである。本実験に於いても皮質の溶出する場合が多くあつたが、多くの場合皮重量の変化が皮質の溶出量の変化よりも遙に大で、この皮重量の変化がその変化の原因のもう一つの要因（皮質の溶出以外の）と考えられる水分の変化に因ると考えられる。従つて一応この皮重量の変化から膨潤度の変化の傾向や相互の比較が出来るものと思われる。又後記の如くサメ皮の膨潤を研究するためには多くの試料について実験する事が必要であるので、本が充に於いては皮質の溶出量を考慮せず、たゞ単に重量の変化のみを検して膨潤度の変化とした。即ち酸液に浸漬する直前の皮重量を基準（100 とし）として浸漬後の皮重量を測定し、これをもつてその皮の膨潤度とした。

(1) 膨潤度の測定方法についての吟味

a) 秤量前の水切り： 液に浸漬した皮を秤量する際には先づ水切りする事が必要であり、この方法によ色々あるようであるが、著者は皮の表面を乾いた濾紙にて軽く拭う方法を用いた。この方法にて同一試料を 5 回測定せんに、一試料にては 0.42₀~0.43₅ g、他の一試料にては 0.86₅~0.87₅ g であつた。

b) 試料の厚さ： 試料片は大約 2 握平方のものをを用いたが、膨潤度は試料片の厚さに影響され、多量がサメ皮について行つた一実験（浸漬条件： pH 3.7, 17.4~18.8°C, 24 時間）によると皮の厚さが 2.5 ㎜になると膨潤度が約 190 から約 140 に低下した*。従つて試料は出来るだけ厚さの等しいものを用いるべきである。然しサメ皮から一定の厚さの試料を数多く揃えるという事は困難であるから、試料を生皮から切り取る際にこの点を考慮し、生皮を一定の大いさに分割し、各処理条件に対し試料が平均するようにこの分割した切片から選び取つた。又試料の数は出来るだけ多くを用いた。

c) 浸漬時間： ある条件下に於ける膨潤度を云々する際には、その条件下にて平衡に達した際の値を知る事が最も望ましい事であるが、サメ皮の浸漬時には中庸な膨潤を表わす pH 3.5 前後にても平衡に達するには 4 日以上を要す。然るに著しく大なる膨潤を生ずる pH 2~2.5 の場合には 24 時間にててもかろうじて秤量しうる程度に膨化し、48 時間にては全く秤量が不可能な程に分解する。従つて 24 時間以上浸漬することはこのような場合には意味が無いことになる。又 pH 4 前後の膨潤の少ない場合には 24 時間にて殆んど平衡に達する。

これらの理由から膨潤の傾向或いは比較値を求める場合の多い本研究にては、一応 24 時間と 48 時間の膨潤を測定する事とした。

上記の事実は総べて大約 20°C 前後の室温についての事で、本実験は総べてこの程度の温度にて行つた。

(2) 著者の測定方法

上記の吟味から著者は本研究に於ける皮の膨潤度の測定方法を次の如く行つた。

剥皮した生皮を水洗し、次に蒸留水に暫らく浸漬した後これを 2 握平方大の試料に分割し、部位による誤差を避けるように試料を採取し、試料は出来るだけ数多く用いた。その一片ずつを濾紙にて軽く拭つて平

* 他の試料について同様の実際を行つたが、浸漬 24 時間にては厚さの影響が大で、厚さの異つた 5 枚の試料の膨潤度は 125~175 の範囲にあつたが、72 時間後には 200~220 の範囲に集つた。このように長時間浸漬すると厚さの影響が少くなるが、後記の理由から本実験にては浸漬時間は 24 時間と 48 時間を選んだ。

量し、これを約100倍量の酸液（多くの場合トルオール、クロロフォルムにて防腐）に浸漬し、20°C前後にて24時間浸漬した後に取り出し、水切して秤量した。浸漬前の重量を100として浸漬後の重量を表わし、これを以て膨潤度とした。次に浸漬液を新にして再び前同様に24時間浸漬し、48時間後の膨潤度を測定した。

尚処理液のpH値はキシロビロソー甘汞電極にて測定し、尚溶出蛋白の多い場合は蛋白銀塩を考慮して出来るだけ短時間内に測定を行った。皮を浸漬する直前及び皮を浸漬し膨潤度を測定した直後の浸漬液のpH値を測定したが、測定値として用いたのは後の場合である。

尚中性に近づくと浸漬前後に於けるpH値の移動が次第に大になるようである。然し浸漬する皮重量を使用する液量に比して可成少く(1/100以下)すると、この移動は少かつた。斯くして著者は液を皮の100倍量用いた。

実験 1. 酸性溶液におけるサメ皮の膨潤

一般に魚皮は酸に弱いといわれ、又特にサメ皮は酸脱骨を必要とするので、サメ皮に対する酸の作用を知る事は特に必要である。酸膨潤もこの必要なものの一つである。最近これについて大城¹⁵⁾が報告している。氏は酸性溶液中に於けるツマジロザメ皮の膨潤に対するpH値の影響及び酸膨潤に対する食塩の影響を検している。

著者は主としてヨシキリザメ (*Prionace glaucus*) 皮を用い、酸膨潤とpH値との関係をやや詳細に検討し、尚これと同条件にて牛皮の酸膨潤度を測定し、サメ皮がそれと比較した。

尙在来のサメ皮についてのこの種の研究は膨潤度のみが測定されているが、後述のようにサメ皮は皮質の分解の程度を知るため膨潤度を測定すると共に溶出窒素量を測定した。

前記の如く牛皮に於いてはpH4~7(2,3,4)にて最少の膨潤をせしめ、pH2.53にて最大膨潤を示した後pH2.53以下の増加と共に膨潤は低下し、その後一定の膨潤を保ち、更に酸濃度が増加すると蒸留水の中に於ける如くより膨潤が減少すると報告されている¹⁶⁾。

サメ皮の酸膨潤は大部分牛皮のそれと似ているが、その状態を概略的に図示すると第1図の如くである。

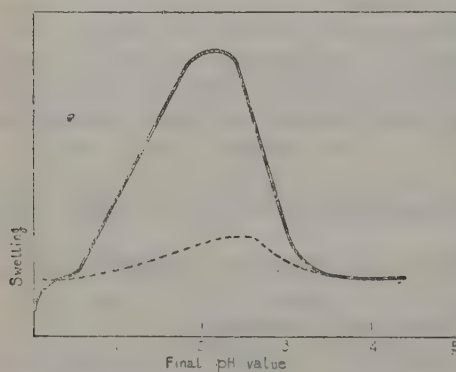


Fig. 1. The schematic diagram on the swelling degree of skin as a function of pH value.

Full line Shark skin
Broken line.....Cattle hide

図示の如く酸性が増大すると膨潤が増加し、更に酸性が増加すると、或るpH値にて急激に膨潤が増加し、最高膨潤に達し、更に酸性が増加すると膨潤は低下し、その後或るpH値の範囲にて一定の膨潤（水中に於けるとほぼ等しい）を保ち、更に酸が濃厚になると膨潤の減少というより寧ろ皮質の分解による重量の減少が表われる。

斯くして著者はサメ皮の酸性溶液に於ける膨潤を次の4項目に別けて報告する。

1. 酸膨潤が開始されるpH値
2. 急激に酸膨潤が増大するpH値
3. 最高膨潤の表われるpH値
4. 濃厚な酸溶液に於ける皮の行動

(1) 酸膨潤が現れ始めるpH値

サメ皮から2握平方の試料片を切り

取り、これを種々のpH値(約3~5)の塩酸溶液に浸漬(20°C, 24時間)し、その膨潤状態を検討した。

用いた試料は次のように経歴の異つた5種類の試料(合計8枚の皮)を用いた。

1. 鮮度良好な皮
2. 鮮度不良な皮
3. 3~5°C に 35~40 日間冷蔵した皮
4. (3) の如く冷蔵した後防腐剤を添加, 室温に 8 日間放置した皮
5. 室温にて 50~55 日間塩蔵した皮

これらの皮を充分水洗した後, 実験に用いた。尚鮮度良好なものとして用いた 2 枚の内, 1 枚がアオザメ (*Isurus glaucus*) 皮である以外, 他の 7 枚はすべてヨシキリザメ皮である。

得た結果は第 2 図の如くである。

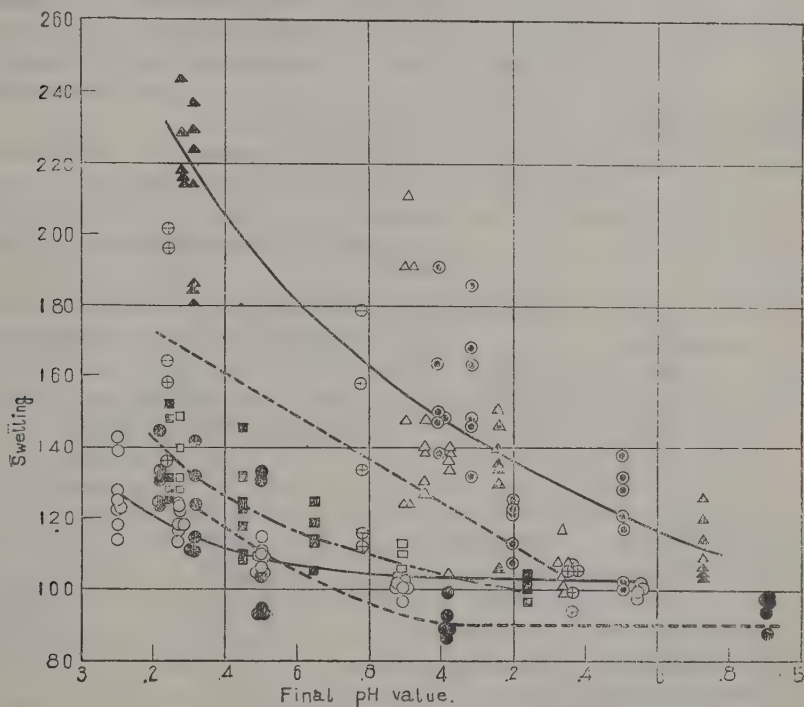


FIG. 2. The influence of history of shark skins on pH value, below which the skins become increasingly swollen.

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------|
| ○...Fresh (Sample A) | ⊕...Stored for 35 days in cold. |
| ●...Fresh (Sample B) | ⊙... " 40 " |
| ▲...Stale | △...Stored for 35 days in cold, |
| □...Washed after 50-day-salting. | then for 8 days at 22°C. with |
| ■... " 55 " | toluol and chloroform. |

測定に用いた 8 枚の内, 鮮度の低下していた試料は pH 4.5 よりも大なる pH 値にてすでに膨潤を増加し, 即ち酸膨潤が現われたが, 鮮度の良好な皮は pH 3.5 以下にて初めて膨潤を増加した。他の 4 枚は pH 4~4.5 にて膨潤を増加し始めた。

pH 3~4.5 に於ける膨潤度: 酸膨潤が現れ始める附近或いはそれより僅に低い pH 値 (3~4.5) に於け

るサメ皮の膨潤度は第2図に見る如く、鮮度のよいものは鮮度の悪いものより小である。

このように皮の経歴によつて酸膨潤の始まる pH 値が異なり、又その膨潤度に差異を生じるが、このような現象の現われる原因としては次の二つの事が考えられる。

(1) 皮の初期水分量の差異

(2) 皮の主要構成成分であるコラーゲン分子の性質の差異

本実験に於いて膨潤度と称しているものは、前記の如く酸液に浸漬する直前の生皮の重量（その水分量・…其の意味の膨潤度に相当する……の如何にかかわらず）をすべて 100 としてその基準としたものであるから、用いた試料の浸漬前（初期）の水分含有量に差異があれば、この差異が本実験のような結果を生ずるといふ事が次のような理由から考えられる。即ち予め多量の水分を有する皮は酸液に浸漬してもその水分量が大量で、従つて本来の意味での膨潤が量的に大であるから、酸による膨潤現象は酸性が可成大にならぬと表れないが、水分の少い（従つて本来の意味での膨潤の小である）皮は比較的酸性の低い場合に於いて酸膨潤が現れるという事が考えられる。従つて水分の少ないものは多いものよりも比較的大なる pH 値の酸性溶液中にて酸膨潤を開始し、又その膨潤度が後者に比して大きく現れるのではなからうか。

本実験に於いても新鮮なヨシキリザメ皮が他のヨシキリザメ皮よりも酸膨潤をより低い pH 値にて開始し又 pH 3~4.5 に於いてより小なる膨潤度をしめたが、前者は後者よりも多量の水分を含有していた。

尚ほして第2図に認められた経歴の異なるサメ皮の膨潤状態の異なるのは、各々の初期水分の差異に原因するといふ事がありそうに思われる。この点を更に確めるため実際に得られた水分量、膨潤度について次の如く検討してみた。

酸膨潤の開始される pH 値に對し初期水分が影響するという前記の考に従うと、初期水分の多い皮は初期水分の多い皮が酸膨潤を開始するよりも高い或る pH 値にて酸膨潤を開始し、その後 pH 値の低下と共に水分量が増加し、やがて初期水分量の多いものとその水分量が一致し、その後 pH 値の低下に伴つて両者の水分が増加が一致するはずである。然し実際に得られた結果はこのようにはならない。即ち pH 4.5 以前にす

Table 1. Water content and swelling of shark skin treated with HCl solution for 24 hours at 20°C.

Kinds of samples	Water content of		Swelling of treated skin [*]	pH value at which swelling begins at acid side
	initial skin	treated skin		
Fresh skin	83.5%	82%	(4.02)** 90	3.5
Skin stored for 35 days in cold water (3~4°C.) added with toluol and chloroform	78.1	86	(3.98)** 154	> 4.5
Fresh skin	83.5	86.2	(3.32)** 130	3.5
Stale skin	78.5	83.6	(3.32)** 206	> 4.7

* Final weight of skin
Initial weight of skin $\times 100$

**.....Final pH value of HCl solution applied

て酸膨潤を開始した或る種の皮（4~5°C に 40 日間冷蔵したもの）と pH 3.5 附近にてようやく酸膨潤を開始した新鮮な皮との各々の初期水分量及び pH 4.0 附近に於ける水分量を比較してみると第1表の如くである。

表記の如く冷蔵した皮は新鮮皮が酸膨潤を開始する以前 (pH 4.0) に於いて既に後者よりも多量の水分を含有していた。このような事は酸膨潤の開始される pH 値及び膨潤度がその皮の初期水分含有量によるといふ前記の考え方からは説明し得ないものである。

尙同様の事が新鮮なヨシモリザメ皮と不新鮮なヨシモリザメ皮とを比較する事によつても認められる (第1表参照)。

前記の考察からは酸膨潤の開始される pH 値及び酸膨潤の程度が試料によつて異なるのは、各試料の初期水分量の差異が原因するという事も一応考えられるが、実際の結果からはこの考えを肯定する事は出来ない。一方他の原因として各々の皮のコラーゲン自身の性質の差異が考えられる。即ち蛋白質が酸溶液中にて膨潤する際には、その蛋白質の有する内部結合の多少 (強弱) 及び遊離極性基の多少が影響するといわれている¹⁰⁾が、経歴の異なる皮の間にはこれら結合及び極性基の多少に差異があるようである*。従つてこれらの二点が原因して経歴の異なる皮の間に酸膨潤の開始される pH 値及び膨潤度に差異が生じるという事がありそうに思われる。

本実験に認められるように、サメ皮は牛皮と大約同様に pH 4 前後になると酸膨潤を表わし、鮮度の低下したものは鮮度のよいものよりも大なる pH 値にて酸膨潤を開始する。従つてサメ皮を酸液に浸漬し、膨潤の生ずる事を望まない場合には pH 値を 4 以下にすべきではなく、鮮度の低下したものに更に一層大なる pH 値に保つべきであると考えられる。

(2) 酸膨潤が急激に増加する際の pH 値

前記の如く酸膨潤を開始したサメ皮は更に pH 値が低下すると pH 3 附近にて膨潤が急激に増加する。酸膨潤の開始される pH 値は試料によつて異つていたが、酸膨潤が急激に増加する pH 値は各試料にて多少の差異が認められるが、大約 pH 3 前後である。

代表的ものを二、三図示すると第3図の A, B, C の如くである。

尙上記のように酸性溶液の強さを pH 値を用いて表わして膨潤との関係を見ると、酸性が約 pH 3 以下に増加する場合膨潤が急激に増加するが、酸の強さを水素イオン濃度にて表わして膨潤との関係を見ると、前記のような現象は認められない。

溶 出 窒 素

牛皮にては pH 値が可成り低下 (pH 1.0 以下) しないと可溶性窒素が現れないとの事¹³⁾であるが、サメ皮は第3図に図示したように pH 3 前後にて既に可溶性窒素が現われ、その溶出量は pH 値のその後の低下と共に急激に増加する。従つて第3図に見られるようにこれら可溶性窒素量は膨潤度と平行している。

著者はこのように皮の膨潤度を検すると共に溶出窒素量を測定したが、これは皮質 (コラーゲン) の分解程度の指標になるものと考えて行つた。このように考えた理由は次のようである。即ち前記のようにサメ皮はその浸漬液の pH 値が大約 3 以下になると可溶性窒素量が急激に増加するが、酸性溶液に皮から溶出してくる窒素化合物はコラーゲンの膠化分解したもの及び夾雑する可溶性窒素化合物であると考えられる。著者等の実験¹⁴⁾によると、ヨシキリザメ生皮中にはアルブミン・グロブリン態窒素 0.11~0.16%、ムコイド態窒素 0.04~0.06%、脂質等の非蛋白態窒素 0.75~1.0% が存在している。而して本実験に用いたサメ皮は総て充分に水洗したものであるから、血液及び体液等は大部分除去されていると考えられ、著者が水洗皮について水溶性窒素及び 2~10% 食塩水可溶性窒素を測定せるに各々皮 100g 当り 10~30 mg 及び約 50 mg であつた。これら水洗皮に浸漬する可溶性窒素化合物の内の水溶性のものは pH 値の高い場合にも既に当然現われているものであるから、著者が問題としているような酸性になると初めて皮から溶出してくる窒素化合物には関係のないものである。一方グロブリンの如く非水溶性で微酸性液に溶解するものは上記の実

* 皮は鮮度の低下と共に酸性が低下するが¹⁷⁾、この事はその皮のコラーゲンの内部結合が弱まつた事を示すものである。

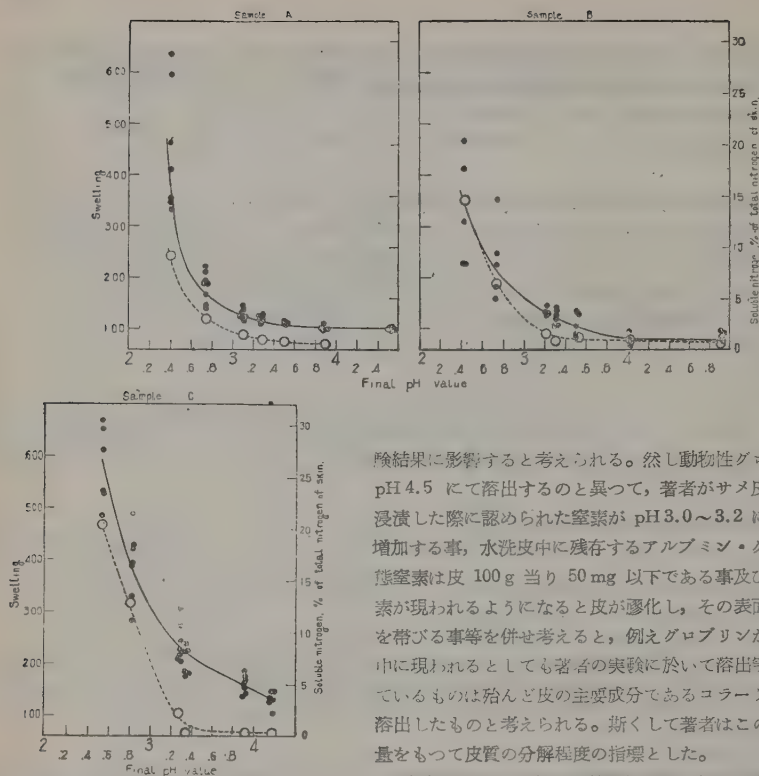


Fig. 3. Showing the pH value, at which the swelling (●) and soluble nitrogen (○) of shark skin were abruptly increased.

じる。従つてサメ皮には如何なる場合にもこれ以下の pH 値の酸液に浸漬すべきではない。例えば植物タンニン液が酸解し、pH 値がこれ以下に低下するとこれに浸漬されていたサメ皮（未製剤の）は回復し得ない損傷をうける。

(3) 最大の酸膨潤を表わす pH 値

前実験に於いて認められるように pH 4 前後にて開始されたサメ皮の酸膨潤はその後 pH 値の低下と共に増加し、遂には極度に膨潤し著しい解膠を生じるようになる。

牛皮は pH 2 附近にて最大膨潤を表わすが、解膠する事なく¹⁸⁾更に pH 値が低下するとその膨潤度が減少する事が知られている^{3, 4}。Loeb²⁾、清水²⁾によると、このような pH 値の低下によつて生ずる膨潤度の低下を Donnan の膜平衡によつて説明している。若しもこれが事実であれば、サメ皮の如く或る強さの酸性溶液にて極度膨潤し、著しい解膠現象を表わすものも pH 値が更に低下するとその膨潤度が減少すると考へられるが、このようにして生じるサメ皮の最高膨潤は如何なる pH 値に現れるのであろうか、此等の点に關し次のような実験を行った。

前諸実験と同様に採取、秤量したヨシキリサメ皮の試料片を種々の濃度の塩酸 (pH 0.2~2.8)、硫酸 (pH

驗結果に影響すると考えられる。然し動物性グロブリンが pH 4.5 にて溶出するのと異つて、著者がサメ皮を酸液に浸漬した際に認められた窒素が pH 3.0~3.2 にて急激に増加する事、水洗皮中に残存するアルブミン・グロブリン窒素量は皮 100 g 当り 50 mg 以下である事及び可溶性窒素が現われるようになると皮が膨化し、その表面が粘糊性を帯びる事等を併せ考えると、例えグロブリンが酸性溶液中に現われるとしても著者の実験に於いて溶出窒素と称しているものは殆んど皮の主要成分であるコラーゲンが分解溶出したものと考えられる。斯くして著者はこの溶出窒素量をもつて皮質の分解程度の指標とした。

牛皮にては pH 値が 1 前後以下にて初めて皮質が溶出するとの事であるが、本実験の結果に見る如くサメ皮にては大約 3 に pH 値が低下すると早くも皮質の分解が生

0.6~5.8), 磷酸 (pH 1.3~4.1) 或いは醋酸 (pH 1.9~4.8) 溶液に浸漬 (20°C) し, 24 時間後に皮の重量, 液の窒素量及び液の pH 値を測定した。更に液を新しくして 24 時間 (合計 48 時間), 20°C に放置し, 前同様の事項について測定した。得た結果は第 4~7 図の如くである。

塩酸, 硫酸及び磷酸による膨潤

第 4~6 図に見る如く, 浸漬 24 時間後に於いては塩酸, 硫酸及び磷酸は經べて pH 2.0 前後に最大膨潤を表わし, 48 時間後には塩酸及び硫酸にては最大膨潤はやゝ中性側へ移動するようである。磷酸の場合 48 時間後には pH 2~2.5 に於いて皮は著しく膨化し, その最大点を知る事は出来なかつた。

pH 0.5~0.6 (塩酸及び硫酸) に於いては殆んど酸膨潤が認められず, 生皮と殆んど同様の外観を呈していた。

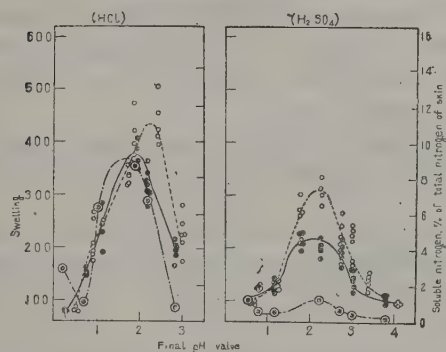


Fig. 4

Fig. 5

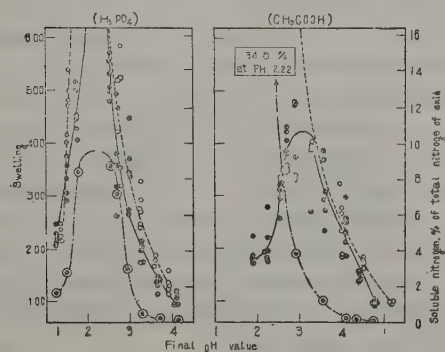


Fig. 6

Fig. 7

Fig. 4~7. Effect of pH value of the different acid solutions upon the swelling and soluble nitrogen of shark skin.

●...Swelling after 24-hour-immersion at 20°C.

○... // 48 //

●...Soluble nitrogen for 24 hours at 20°C.

塩酸及び硫酸溶液に於ける溶出窒素量の消長は膨潤の場合と同様の傾向を現し, その最大値は pH 2 前後で, 更に酸性が増加して pH 0.5 附近にて最少値を示し, その後再び増加する。磷酸の場合も大約同様である。

酸膨潤に対し塩酸及び磷酸は大約同様の効果を表わしたが, 硫酸は前二者よりも効果が小である。これは塩酸, 磷酸が一塩基性酸として作用するのに対し, 硫酸が二塩基性酸として作用して, コロイド粒子の凝結能力に大なる効果を表わす²⁰⁾という事に原因するのであろう。

醋酸による膨潤

GUSTAVSON²⁰⁾ は牛皮の膨潤についての実験に於いて, 醋酸が強酸と異つた状態を表わし, pH 2 以下にても大なる膨潤を表わす事を認め, それは醋酸の分子効果によると考えているが, 本実験に於いても前記の如く塩酸, 硫酸及び磷酸の三者に於いては「pH 値と膨潤度」, 及び「pH 値と溶出窒素量」の二つの関係の間に大約同様の傾向が認められたが, 醋酸の場合は異つた状態をしめした。

醋酸の場合に於けるヨシキリザメ皮の pH 値と皮重量 (膨潤) との関係及び pH 値と溶出窒素量との関係は第 7 図の如くである。図に見る如く 24 時間後の膨潤曲線の形は一応前三者と類似している。然し著者が膨潤度と称しているのは, 前記のように浸漬前の重量に対する浸漬後の重量を百分率にて表わしたものであつて醋酸にては pH 3.0 前後に最大膨潤を表わした後, pH 2.5 以下になると表皮が剝離し, 皮質

は膠化分解し、塩酸等の場合に最大膨潤を過ぎて、より一層酸性になると寧ろ皮が安定になるのとは様子が異っている。

この際の溶出窒素量の消長は第7図の如くで、塩酸の場合の如く、重量(膨潤)の増減と平行せず pH 値の減少と共に益々増加した。

斯くして塩酸等に於ける最大膨潤点以下の pH 値に於ける重量の減少は、DONNAN の膜平衡によつて説明しうる所の含水量の減少に原因するとして説明出来るが、醋酸の場合 pH 3 以下にて認められる重量の減少は皮質の顕著な溶出に原因するものと考えられる。

pH 3 以上の皮重量の消長と溶出窒素量の消長とが平行する部分のみを考えると、醋酸は塩酸等にして膨潤に對しやゝ効果が大きいようである。

前記の如く GUSTAVSON の結果によると牛皮に於いては pH 2~3 の膨潤と強酸にても強鹼にても同様であり、pH 2 以下になると強酸の場合には膨潤が減少するが、醋酸にては pH の低下と共に益々膨潤が増加するとの事である。サメ皮にてこのような現象の認められないのは、サメ皮が牛皮に比較して非常に膨潤し易く、解膠現象(永久膨潤)が速に生じるためであろう(実験 3. 参照)。

上記四種の酸についての結果を要約すると、サメ皮は塩酸、硫酸及び燐酸の各溶液中にて pH 2 前後に於いて最大膨潤を表わし、pH 0.5 附近になると殆んど生皮と同様の外観を呈す。醋酸にては前三者と異つた状態を表わす。

斯くしてサメ皮を pH 2 附近の酸液に浸漬すると回復し得ないような損傷を受けるから、このような酸液には如何なる場合にも避けるべきである。尙 pH 0.5 前後に於いてサメ皮が安定であるという事はサメ皮脱鱗のように濃塩酸にて処理する必要のある場合に對し重要な指示を与えるものであらう。

(4) 高濃度の塩酸溶液中に於けるサメ皮の行動

前記の如くサメ皮はその鱗を除去する必要上時には 10% 程度以上の濃厚塩酸溶液にて処理する事がある。而して前記の結果に見られるように pH 0.5 附近では皮が比較的に安定な状態にあるようであるから、これ

等についてサメ皮の脱鱗という立場から一層詳細にその状態を知りたいと考え、pH 1.0 以下の高濃度の塩酸溶液中に於けるサメ皮の行動について実験を行った。即ち各種濃度の塩酸溶液 400 cc (20°C) にヨシキリサメ皮 4~4.5 g を各々浸漬し、前同様に 24 時間及び 48 時間後に於ける皮重量の変化及び溶出窒素量を檢した。

得た結果は第8図の如くで、大約 pH 0.5~0.6 に於いては膨潤は蒸溜水の場合と同程度であり、それ以上に pH 値が大になると膨潤度が増加し、又 pH 値がそれ以下になると皮の重量が減少する。9.5% 塩酸溶液にて 24 時間に皮重量は 20~40% を減少し、48 時間にて 50~70% を減少した。

溶出窒素量は pH 0.2~0.8 の範囲にては比較的に一定し、皮 100 g 当り 100~300 mg であるが、それ以上に酸の濃度が増加すると急激に増加する。

前記の如く pH 2 前後の強酸溶液中にてサメ皮から溶出する窒素化合物は酸性溶液に於ける皮の膨潤が顕著に増大し、皮の繊維組織及びミセルがこの増大した膨潤に抵抗し得ず所謂永久膨潤を現し、解膠したものと考えられ

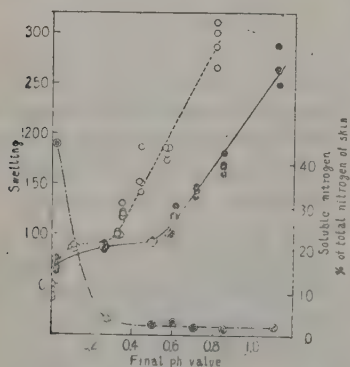


Fig. 8. Showing the swelling of shark skin at the pH value below about 1.

- ...Swelling after 24-hour-immersion at 20°C.
- ... " " " " 48 " "
- ◐...Soluble nitrogen after 24-hour-immersion at 20°C.

るが、本実験に於いて認められたような $\text{pH} 0.2$ 以下に於ける窒素化合物の溶出は前者の場合とは異なるように思われる。

これら両者について浸漬後の皮の状態及び溶出窒素量及び溶出窒素化合物の半透膜に対する性質等についての一実験例を表記すると第2表の如くである。尙本実験はヨシキリサメ皮 10 g を 400 cc の塩酸液に 23°C にて 24 時間浸漬した。

Table 2. Behavior of the shark skin immersed in N/100 and 10% HCl solution for 24 hours at 20°C .

Hcl solution applied		N/100	10%
Behavior			
Change in skin weight *		42.5%	48%
Appearances		Became transparent and gluey	Shrunk to 76% of initial length
Tensile strength		Considerable	None
Dissolved nitrogen *		0.40%	1.28%
Soluble nitrogen, dialyzable through a cellophane membrane (% of total soluble nitrogen)	Immediately after treatment	25%	50%
	After 1-week-storage at 20°C	25%	80%
Appearance of dialyzed HCl solution		Gel-like precipitate was dispersed	Non-precipitate

* Percentage of the weight of initial skin (washed after flaying)

表詞の如く N/100 塩酸溶液に浸漬したものは膨潤し透明となり表面は粘る。一方 10% 塩酸溶液に浸漬したものは重量は減少し、 $70 \sim 80\%$ 程度に収縮した。前者は尙相当に抗張力を残存するが、後者は全くなくなった。

KUNTZEL²⁰⁾ は牛皮が 2 N 以上の塩酸中にては室温にて収縮する事を認めているが、上記の如くサメ皮も約 3 N の塩酸中にて収縮した。このような濃厚塩酸溶液中に於ける収縮は、塩酸の分子効果による水素結合の断裂に原因するものであると GUSTAVSON²¹⁾ は考えている。著者の実験に於いて上記の如く溶出した窒素化合物が N/100 塩酸の場合よりも 10% 塩酸の場合の方が透析されるものが多い事、及び N/100 塩酸の溶出液を透析すると gel 状の沈殿が生じる*が、10% 塩酸にはこのような沈殿が認められないという事等から 10% 塩酸溶液中にては N/100 塩酸に於けるよりもコラーゲンがより一層低分子になるという事が解る。尙 $\text{pH} 0.1$ 程度の溶液 (10% 塩酸) 中にはコラーゲンが加水分解を受けるという事も考えられる。この事について直接証明しうる結果は得られていないが、上記の諸結果及び N/100 塩酸と 10% 塩酸の同種の溶出液を室温にて一週間放置すると後者のみが透析可能な窒素化合物を増加するという事等は 10% 塩酸 (23°C) にてコラーゲンが加水分解するという考を支持するものではなからうか。

実験 2. 酸性溶液に於ける牛皮の膨潤

牛皮の酸膨潤については前記の如く欧米の諸研究者により多くの実験結果が報告されているが、著者はサメ皮と比較する意味で前記諸実験と同様の条件で牛皮の酸膨潤を検した。

(1) $\text{pH} 2 \sim 5$ に於ける膨潤

クロ、フォルム及びトルオールにて防蝕し、約 3 月間冷蔵した牛皮を用いた。毛をすき取り $1 \times 1.5\text{ cm}$ 大

* MEHL (1939)¹²⁾ は鼠を稀硫酸にて抽出し、この液を $\text{pH} 4$ 以上に透析するとゲルが生ずる事を認めている。

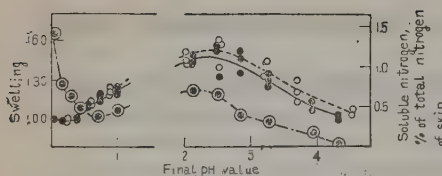


Fig. 9. Effect of pH value upon the swelling and soluble nitrogen of cattle hide.
 ●...Swelling after 24-hour-immersion at 20°C.
 ○... " " 48 " "
 ●...Soluble nitrogen after 24-hour-immersion at 20°C.

のものとなし、その3枚(計4~5g)づつを種々の濃度(pH 2~5)の塩酸溶液400ccに浸漬し、20°Cにて24時間及び48時間放置した後にその重量の変化、溶出窒素量及び液のpH値を測定した。

得た結果は第9図の如くで、24時間と48時間とにて大差なくpH4前後より酸膨潤を表わし、pH2.5前後にて最大膨潤を表す。この牛皮はサメ皮に比して厚いものであるが、その膨潤度は後者のそれに比して非常に小である。

溶出窒素量は本実験条件下にては総べての割合極く少量である。

(2) 高濃度塩酸液に於ける牛皮の行動

次にpH1.0以下の高濃度の塩酸を用いて実験した。得た結果は第9図の如くである。

牛皮に於いてもサメ皮の場合と同様にpH0.5附近に於いて生皮と同様な外観を呈し、その可溶性窒素の少いことと併せ考えると、牛皮がpH0.5附近にて非常に安定のように思われる。

実験3. 動物の種類による皮の酸膨潤の差異について

(1) 牛、兎、サメ及びコイ等の皮についての酸膨潤の比較

サメ皮は概して牛皮に比して薄いものではあるが、前諸実験の結果からサメ皮の酸膨潤度が牛皮のそれに比較して大であり、動物の種類によつてその皮の酸膨潤の程度に差違が生じるという事が考えられる。

この点を確めるため次の5種類の皮について実験した。即ち牛、兎、ヨシキリザメ、フナ及コイの皮を用い、牛皮はサメ皮と同程度にその中層をすきとり、他は剥皮したそのままのものをを用いた。サメ皮>兎皮>コイ(フナ)皮の順に濃くなる。

大約pH2の塩酸溶液に上記5種類の皮を20°Cにて24時間及び48時間(コイ、フナは40時間)浸漬し、その膨潤度を測定した。得た結果は第3表の如くである。

Table 3. The swelling of the skins of different fishes and terrestrial animals in HCl solution

Kinds of skins	Swelling degree $\left(\frac{\text{Final weight of skin}}{\text{Initial weight of skin}} \times 100 \right)$		
	Immersed for 24 hours at 20°C.	Immersed for 48 hours at 20°C.	Immersed for 40 hours at 20°C.
Great blue shark	298, 301, 310, 316 (2.64)	335, 425, 450, 461 (2.47)	
Rabbit	290, 302, 304, 308, 314, 324 (2.24)	291, 313, 314, 314, 323, 329 (2.21)	
Cattle	158, 166, 176, 188, 189, 191 (2.27)	159, 176, 178, 192, 192, 197 (2.32)	
Carp			756, 787 (2.12)
Wild goldfish			Dissolved

Figures in parentheses show final pH value of HCl solution applied.

牛皮、兎皮及びサメ皮の三者の結果から考えると、皮の酸膨潤の差異は原料動物の種類によつて差異を認める事がうかがえる。これらの三者を浸漬した塩酸液のpH値には多少の差異があるが、牛皮はサメ皮及び兎

皮よりも明かに小なる膨潤度をしめた。兎皮とサメ皮とは 24 時間にては大約同様であるが、この際用いた兎皮がサメ皮に比して薄いという事を考慮するならば、この結果からサメ皮の方が兎皮よりも膨潤し易いという事が出来る。更に又兎皮は 48 時間後にも 24 時間の場合と同程度の膨潤度をしめすのに、サメ皮が 48 時間後には一層膨潤が大になるという事からもサメ皮の方が兎皮よりも酸膨潤しやすいと云える。

コイ及びフナの皮は著しく膨潤し、pH 2 附近にて 20°C, 40 時間にて殆んど膠化、分解した。これは此等の皮が極く薄いためとも考えられる。

牛皮、兎皮及びサメ皮を前記の如く塩酸溶液に浸漬した際に生じた溶出窒素量は第 4 表の如くで、牛皮は他の二者に比して少く、兎皮は 0~24 時間にはサメ皮よりも多量の可溶性窒素が認められたが、24~48 時間にては逆になった。

Table 4. The amount of nitrogen dissolved into HCl solution from different animal skins

Kinds of skins	Soluble nitrogen, % of total nitrogen of skin	
	Immersed for 24 hours at 20°C.	Immersed for 48 hours at 20°C.
Great blue shark	4.0% (2.64)	9.8% (2.47)
Rabbit	7.1 (2.24)	8.7 (2.21)
Cattle	0.4 (2.27)	0.7 (2.32)

Figures in parentheses show final pH value of HCl solution applied.

(2) サメの種類による酸膨潤の差異

著者が本実験にて試料として用いたサメ皮は殆んどすべてがヨシキリザメ皮であつて、このヨシキリザメ皮は越智²⁸⁾によると石灰液中にてヤジザメ皮に比し頗る分解し易いと報告されている。酸膨潤に於いてもサメの種類によつて差異があるか否かを確かめるため、次の実験を行った。

Table 5. The swelling and soluble nitrogen of different shark skins in HCl solution (pH 2.3~2.4, for 24 hours at 20°C.)

Species	Anatomical location	Thickness (mm.)	Swelling*	Soluble nitrogen, mg. per 100 g. skin
Ground shark	Dorsal	1.5~2	309, 375, 409, 482, 497, 536	6
	Adjacent to dorsal skin	about 1	330, 375, 402, 402, 402, 425	9
	Ventral	3~4	136, 143, 145, 145, 149, 156	28
	Tail	about 3	153, 154, 166, 182, 196	14
Great blue shark	Lied between ventral and dorsal	1.5~2	369, 408, 416, 558, 593, 625	473
	Dorsal	3~5	202, 211, 216, 223, 236, 247	326
Benito shark	Ventral	—	329, 347, 351, 410, 461, 593	320

*..... $\frac{\text{Final weight of skin}}{\text{Initial weight of skin}} \times 100$

使用したサメ皮はヨシキリザメ、アオザメ及びメジロザメ (*Carcharinus japonica*) の三種で、すべて1日程度の鮮度のものである。これ等三者を各々 pH 2.3~2.4 の塩酸溶液に 20°C にて 24 時間浸漬し、その膨潤度及び溶出窒素量を測定した。得た結果は第5表の如くである。

表記の如く同一種類にてもその部位によって差異があるが、このように部位により差異があるのはその各々の皮の厚さが異なるという事に原因するという事が考えられるが、尙各部位の繊維組織の差異が原因となる事も考えられ、これについては今後研究する予定である。

メジロザメ皮とヨシキリザメ皮にて大略厚さの等しいものを比較すると、概してヨシキリザメの方が膨潤度が大きいようである。

尙これらの溶出窒素量を比較するとメジロザメ皮の溶出窒素量が異常に少ない事が解る。即ちヨシキリザメ皮及びアオザメ皮が膨潤度が 300~500 で、その溶出窒素量が生皮 100 g 当り 300~500 mg に達するのに反して、メジロザメ皮は前記二者と同程度の膨潤度を示す場合にもその溶出量は僅かに 10 mg 以下である。

長種類の動物皮について膨潤の難易を比較するのには、その水分量の増加を比較するべきであつて、本実験のものに單に重量の増加の多少によることは不十分な方法である。然し本実験に於いては幸にも元々水分の多いもの(例えば(1)に於いてはサメ皮、(2)に於いてはヨシキリザメ皮)の方が膨潤度が大きであつたので、上記のように重量の増加から結論しても誤りにはならない。

このように長種動物皮の間に膨脹率に差異が生じる原因としては、コラーゲン分子の極性基の内部補償する状態の差も考えられるが、皮を構成する繊維組織の差異も関係するようである。LOELLAR²³⁾ はカンガルーの足の腱と牛の腱の膜よりも容易に膨潤し、これはこれら両者の繊維組織の編み方の差異によるので

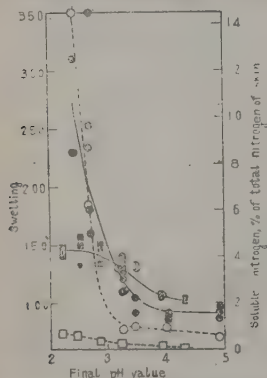


Fig. 10. Comparison of the behaviors of great blue shark skin and cattle hide in acid solutions.

- Swelling of shark skin
- Soluble nitrogen of shark skin
- Swelling of cattle hide
- Soluble nitrogen of cattle hide

after 24-hour-immersion at 20°C.

であろうと述べている。著者の実験に於ける牛皮とサメ皮との酸膨潤の差異もその繊維組織の編み方の差によつて説明出来るように思われる。

実験3の諸結果は pH 2 附近の塩酸液に於ける膨潤及び溶出窒素量を比較したものであるが、pH 2~5 の範囲にてヨシキリザメ皮と牛皮との酸膨潤及び溶出窒素量を比較すると第 10 図の如くである。

図に見る如く pH 3.3 以上にては両者は共にその溶出窒素量は僅少であり、膨潤度も比較的僅少で、両者の間に余り差異がない。pH 3 以下になるとサメ皮は急激に膨潤を増大し、溶出窒素量も亦急増する。然しこの際にも牛皮の膨潤及び溶出窒素量に極く僅かの増加が認められるのみである。

このようにサメ皮にては pH 値が低下して膨潤が急増するようになると溶出窒素量も急激に増大するが、これはサメ皮の繊維組織がその際の膨潤圧に耐えられず益々膨潤を増大し、遂には永久膨潤に達し、即ち溶解するのであろう。然るに牛皮にては繊維組織が緻密に織りなされているので、膨潤が増加しようとしてもその膨潤圧に繊維組織が耐抗出来るので、膨潤の増加が止まられるのではなからうか。尙第 10 図に見るように膨潤の小さい pH 3.3 以上にてはその膨潤圧が小であるので、サメ皮と牛皮との繊維組

織の構造の差異が表われないのであろう。

尙熱収縮温度が大略同様でその各々のコラーゲン分子の安定性は等しいと考えられるがその繊維組織には

差異があるコイ皮 (T_m , 56~58°C) と兎皮 (59.6°C) の両者の酸膨潤度が著しく異なる事も酸膨潤の難易に繊維組織構造の差異が原因するという事を示すものと思われる。

尚ヨシキリサメ皮とメジロサメ皮とが pH 2 の塩酸溶液にて大約同様の膨潤度を呈しながら、前者が解膠し後者がしない理由は、此等両者の繊維組織等を詳細に調べないと何んとも云えない。

考 察

前記のように酸性溶液に於ける魚皮の膨潤は著しく大で、その最高値を表わす pH 2 附近にては 20~25°C にて 24 時間程度にて著しく大なる膨潤を表わし、膠化分解する。同条件に於ける牛皮に比して甚だ膨潤し易く、兎皮よりも容易に膨潤する。このような魚皮の酸膨潤について実用上考慮すべき点を考察すると、次のような事が云えるように思われる。

サメ皮にては pH 4 以下に酸性が低下すると酸膨潤が始まり、pH 3 にて膨潤が急激に増加し、窒素化合物の溶出が明かに認められ、皮が決定的な損傷をうけるようになる。従つて脱灰操作の場合のように皮の膨潤度が影響する際には、使用する液の pH 値が 4 下になる場合は注意を払う必要がある。又 pH 3 以下の酸液、よは如何なる場合にも皮を浸漬してはならない。従つて牛皮等にては脱灰を目的として時には比較的高濃度 (約 N/20) の酸液が使用されるが、魚皮にてはこのような事は絶対に避けるべきで、魚皮の脱灰には硫酸アンモニウム等を用いるべきである。又酸性の強い植物タンニン酸液等に魚皮を浸漬してはならない事は勿論であるが、常にタンニン液の pH 値に注意し、pH 値が 3.5 以下にならぬように管理すべきである。牛皮にては pH 3 程度に一応なつてもその液を中和し、或いは食塩を加える事により膨潤を低下させるならば、殆んど皮質に損傷をうける事なく製製を施行する事が出来るとの事であるが、魚皮にては若しもこのように pH 3 程度になれば顕著に膨潤し、皮質が決定的な損傷を受け、最早救済する事が出来ない。このような災害は使い古したタンニン液を用いる時に生じ、又梅雨時より夏期にかけて起り易いものであるから充分注意すべきである。

尙前記の如く幾つ種類が皮の膨潤、解膠に関係するが、魚皮をもしも酸液に浸漬し、その膨潤の少い事を望む場合には硫酸が適當の如くであり、又皮の解膠を望む時は醋酸を用いるのがよい、この事は既に水膠を作る際に実用され、又エラスチンを定量する時に夾雑するコラーゲンを除くのに応用されている。

結 果 の 要 約

- 1) サメ皮*は大約 pH 3.5~5 にて酸膨潤を開始する。この pH 値は皮の経歴、性質によつて差異があるようで、概して鮮度の良いものは悪いものよりも小なる pH 値にて膨潤を開始する。尚 pH 3~4.5 の範囲に於ける膨潤度は鮮度の悪いものが良いものより大である。
- 2) pH 値が 3 以下に低下するとサメ皮の膨潤は急激に増大し、窒素化合物 (皮質) の溶出が明かに認められ、この溶出量は pH 値のその後の低下と共に急激に増加する。
- 3) 塩酸、硫酸及び磷酸の各溶液に於いては大約 pH 2 前後にてサメ皮の最大膨潤が表われ、pH 0.5 附近にては牛皮と大約同様な状態を呈し、更に酸濃度が増加すると皮の重量が減少する。窒素化合物の溶出量の消長は膨潤度のそれと平行するが、pH 0.5 以下に酸濃度が增加すると皮重量が減少し、溶出窒素量は急激に増加する。
- 4) 同一 pH 値に於ける塩酸、硫酸、磷酸及び醋酸のサメ皮の膨潤に対する効果は醋酸が最大で硫酸が最小である。尚皮の膨潤及び解膠に対する醋酸の効果は塩酸のそれと異つている。
- 5) 牛皮は pH 4 附近にて酸膨潤を開始し、pH 2.5 附近にて最大膨潤を表わす。尚 pH 0.5 附近にては皮質は安定である。

* 本実験に用いたサメは主としてヨシキリサメである。

6) サメ皮、コイ皮、フナ皮及び兎皮を剥皮したままの厚さを有する皮についてその酸膨潤を比較するとコイ皮及びフナ皮が最も膨潤する。牛皮は剥皮したままの厚さのものは勿論サメ皮と同程度の厚さにすいたものもサメ皮に比し遙に少なる酸膨潤をしめす。

メジロサメ皮の酸膨潤はヨシキリサメ皮及びアオサメ皮のそれらと大約同様であるが、前者の酸液中に於ける溶出窒素量は後二者に比し非常に少い。

終りに臨み本研究に対し終始御助言を賜つた右田正男先生に深謝の意を呈す。

文 献

- 1) E. C. PROOTER: *J. Int. Soc. Leather Trades' Chem.*, **5**, 259 (1921); **6**, 251 (1922).
- 2) J. A. WILSON & A. F. GALLUN: *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 71 (1923).
- 3) J. H. HEIGHBERGER: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **31**, 345 (1936).
- 4) J. H. EOWES & R. H. KENTEN: *Biochem. J.*, **43**, 365 (1948).
- 5) A. FRITSCH: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **33**, 655 (1938).
- 6) J. LOEB: "Protein and Theory of Colloidal Behavior" (1924).
- 7) 清水 誠: 月刊皮革, **3**, 27 (1950).
- 8) E. STIASNY: "Gerbereichemie" (1931).
- 9) K. H. GUSTAVSON: "Advances in Protein Chemistry" **5**, 353~421 (1949).
- 10) JORDAN LLOYD, D. et al. (1933, 1936)---(9) より.
- 11) J. A. WILSON: "The Chemistry of Leather Manufacture", Vol. **2** (1929).
- 12) W. E. BRAYBROOKS et al.: *J. Int. Soc. Leather Trades' Chem.*, **23**, 365, 451, 499 (1939).
- 13) 越智 通秋: 水産学雑誌, **36**, 101 (1933).
- 14) 清水 誠: 東工学報, **8**, 370 (1939).
- 15) 大城善太郎: 鹿児島水産専門報告, **1**, 94 (1950).
- 16) V. KUBELKA & I. TAUSIG: *Kolloidchem. Beih.*, **22**, 150 (1926).
- 17) 高橋 豊雄: 日水会誌, **15**, 599 (1950).
- 18) H. B. MERRILL: *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1144 (1924).
- 19) 高橋 豊雄: 日本水産学会例会にて講演, (1951年6月).
- 20) 岡田稔, 多田節子: 日水会誌, **19**, 178 (1953).
- 21) A. KUNTZEL: "Stiasny Festschrift", P 191 (1937).
- 22) J. W. MEHL (J. D. FERRY: "Advances in Protein Chemistry", **4**, 1~78 (1948) より).
- 23) 越智 通秋: 鹿児島水産専門報告, **1**, 79 (1950).
- 24) LOLLAR (米国皮革化学者協会第 47 回年会 (1951) の記録より).

東海區水産研究所研究報告

目 次

第1号.....昭和25年12月

業績. A.
No.

1. 水産食品鮮度規定の化学的研究.....天 野 慶 之

第2号.....昭和26年1月

業績. A.
No.

2. 定置網の研究.....宮 本 秀 明

第3号.....昭和27年1月

業績. B.
No.

1. 脂質の栄養価に関する研究

第Ⅱ報 長須鯨油及びその硬化油、重合油の栄養価に就て.....東金 秀 雄
石 井 尚 志
清 之 助

2. 肝油の高周波による採取.....東衣 秀 雄
梅 本 豊 輔
滋

3. 魚肉鮮度簡易測定法

第5報 魚肉水浸出液中の蛋白質の安定性に就て.....天 野 慶 之
富 谷 章 子

4. 腐敗魚肉醬油の栄養価に就て.....金 田 尚 志
岡 田 充 稔
山 田 阿 彌

5. 魚類のメラニン細胞拡張ホルモンに就て

第2報 脳下垂体の新鮮度による影響.....荒 川 清

6. 魚肉に於ける枸橼酸の生成.....山 田 紀 作
鈴 木 た ね 子

7. 貝毒に関する研究、麻痺性貝毒に就て（予報）.....橋 本 芳 郎
神 名 孝 一
塩 川 あ や 子

8. 水産皮革の理化学的研究

第3報 サメ皮の保蔵について（予報）.....高 橋 豊 雄
田 中 武 夫

9. タンニン染めにおける海水の使用について.....右 田 正 男
竹 井 誠 誠

10. 南氷洋産塩蔵鯨肉に関する研究.....新 田 忠 雄
岡 本 稔 滋
梅

11. 海藻の胞子の放出・散布及び着生に関する研究

（海藻胞子付けの研究第8報）.....須 藤 俊 造

12. 海流勢力の消長に就て			
第2報 日本海, 黄海, 東海方面の海流瓶などの漂流	宇	田	道隆
15. ナシフグの毒性	橋	本	芳郎
16. 鯨肝油及びその分子蒸溜油ビタミンAの生理的効力	佐 中 平 衣	藤 山 尾 巻	一 彦 一 輔
17. 貝毒に就いて	橋 右	本 田	芳 正 郎 男
18. 瀬戸内海におけるイワシの漁況について			
第1報 漁獲高の永年変化	土	井	長之
19. アサクサノリの胞子の放出, 浮游及び着生 (海藻胞子付けの研究第9報)	須	藤	俊造
20. アサクサノリの生活史に就いて, 特に秋に立込んだヒビに最初 に着く胞子の性質(海藻胞子付けの研究第10報)	須	藤	俊造
21. 北海道鯧資源の研究			
第三報 一尾の親魚より育つ稚魚数	川	名	武
22. 北海道鯧資源の研究			
第四報 東北沿岸の小鯧の漁況と北海道春鯧の稚魚量	川	名	武
23. 脂質の栄養価に関する研究			
第三報 重合鰵油の栄養価(其の一)	東 金	田 尚	雄 志
26. 魚肉腐敗の化学的研究			
第2報 腐敗生産物に対する外因条件の影響	東 岡 山	秀 田 充	雄 彦 彌
28. ムラサキイガイの放卵放精			
第3報 卵巣卵は何故受精不可能か一卵の成熟する時期と場所	岩	田	清二
29. ムラサキイガイの放卵放精			
第4報 塩化カリ注射による放出	岩	田	清二
27. 魚肉腐敗の化学的研究			
第3報 腐敗生産物を原料とする酵母の製造	東 岡 山	秀 田 充	雄 彦 彌
25. 魚肉腐敗の化学的研究			
第1報 好氣的腐敗生産物に就て	東 岡 山	秀 田 充	雄 彦 彌
32. 脂質の栄養価に関する研究			
第4報 重合鰵油の栄養価(其の二)	東 金 石	秀 井 清	雄 志 助

31. フグ卵巢糠漬に就て	右橋 国正 男郎
30. フグ毒定量法	橋石 本芳 郎男
33. 底曳網の網成りと抵抗	野村 正恒
34. ホッケの稚魚に就て	阿部 宗明
35. サメ肝油不鹼化物の簡易定量法	東衣 秀雄 巻 豊輔
36. 水添魚油の泡立ちに関する研究 (第2報)	東金 秀雄 子 徳五郎
37. ヒジキの卵, 精子の放出及び幼胚の離脱と着生について (海藻の胞子付けの研究, 第11報)	須藤 俊造
42. ヒジキの株の成長について	須藤 俊造
38. ラムサキイガイの放卵放精 第5報 切り出した外套膜片から成熟卵を得る方法	岩田 清二 東金 秀雄 田間 尚一 新山 彌富 郎子
39. キトール及びその加熱物の生理的効果	鉄山 本 吾 山田 金 次郎 高瀬 明
41. 魚市場に於ける汚染と浄化に関する研究 (予報)	
44. 黒潮の流軸と潮流の変動	宇田 道隆

第4号.....昭和27年9月

業績. B. No.

24. 冬春季伊豆近海における Copepoda の分布について	本城 康至
48. ムラサキイガイの放卵放精 第7報 KCl 放出の酸による抑制	岩田 清二
49. ムラサキイガイの放卵放精 第8報 アルカリ金属及びアルカリ土金属塩化物の放出能力比較	岩田 清二
50. ムラサキイガイの放卵放精 第9報 温度上昇による産卵の機構	岩田 清二
53. 魚粉食用化に関する研究	東新 秀雄 長梅 田 忠雄 倉本 克雄 滋
46. ムラサキイガイの放卵放精 第6報 外套膜片のアルカリ処理による放出	岩田 清二
43. 防腐剤の作用機構に関する研究	

第1報 Hexamethylenetetramine と Formaldehyde の殺菌並に

静菌作用に就て	山田金次郎
51. 播潰機の混合性能について	松本重一郎 田中武夫 新井とみ子
47. 脂質の栄養価に関する研究 第V報 重合鱈油の栄養価其の三	東金 秀雄 田 尚志
45. アサクサノリの生活史に就いて、特に秋に立込んだヒビに最初に着く 胞子の性質 第2報	須藤 俊造 藤 山 虎
54. れん製品の研究 I. サメ肉の鮮度低下とかまぼこを形成する能力について	高橋 豊雄 松本重一郎 新井とみ子
55. アブラボウズ体油の脂肪酸組成及びその栄養価について	金 田 尚志
58. 海藻油及びそのステロールに関する研究 第II報 オホバモク・ステロールの構造に就て	金 田 尚志
52. 魚類の脳下垂体ホルモンの研究 I. ニジマスの産卵促進について	右松田正男 松本重一郎 木下寛 佐々木一 芦川 瑛郎
57. 鰾幽門垂の脂質	平衣 秀一 尾 卷 豊
56. 水中を動く網地が受ける水の抵抗 I. 本目・蛙又及び無結節網地の流水抵抗の違い	宮本秀明 野村正恒 下崎 吉 短
59. 北海道産ホッケ <i>Pleurogrammus azonus</i> の魚体調査に就て	竹 村 嘉夫
60. れん製品の研究 II. 足の強さの一測定法について	松本重一郎 新井とみ子
61. 偏光々線によるホッケ鱗の観察	竹 村 嘉夫
62. 魚類標識方法の研究 I. 標識用針金の耐蝕性	竹 村 嘉夫
63. 水産動物のビタミン B ₁₂ について I. 魚類のビタミン B ₁₂ 含量 (其の一)	薬 瀬 正明
65. ワカメ・カジミ及びアラメの游走子の放出について (2) (海藻の胞子付けの研究, 第13報)	須藤 俊造
66. ホッケ <i>Pleurogrammus azonus</i> JORDAN ET METZ 卵巣 に就ての一知見	竹 村 嘉夫

第 5 号……………昭和 27 年 12 月

業績. A.

No.

3. 邦産アワビ属の増殖に関する生物学的研究 …………… 猪 野 峻

第 6 号……………昭和 28 年 9 月

業績. B.

No.

64. 豆南黒潮海域に於ける微量化学成分の季節変化—I.

硝酸塩及び磷酸塩の動きに伴う N-P 比に就て …………… 深 井 麟 之 助

67. 能登半島近海に於けるホツケの放流試験（予報） …………… 阿 部 宗 明
市 川 善 三 郎

68. 湖沼に於ける「ワカサギ」「オイカワ」の趨光性に就いて…………… 川 田 三 郎
吉 牟 田 長 生 名
外 四

69. 魚群探知機に依る湖沼水深測量 …………… 川 田 三 郎
吉 牟 田 長 生 名
外 四

73. 魚肉及び乳製品、マーガリン中のビタミン A の定量法…………… 平 尾 秀 一
山 田 充 阿 彌 領
菊 地

74. 硫酸銅による漁網防腐の研究—I.

硫酸銅の簡易迅速定量法について …………… 右 田 正 男
本 重 一 郎
里 見 至 弘

75. 5・ニトロ・2・フルフラデヒド・ヒミカルバゾンを消費する細菌に就て …… 天 野 慶 之

76. 脂質の栄養価に関する研究—VI.

板鰐類肝油の栄養価 …………… 金 田 尚 志
石 井 清 之 助

77. 脂質の栄養価に関する研究—VII.

イワシ硬化油中に含まれる各種脂肪酸の栄養価 …………… 金 田 尚 志
石 井 清 之 助

78. ヒメアサリとアサリの差異について …………… 相 良 順 一 郎

79. 魚肉の坐りについて—I.

坐りに対する無機塩類の影響 …………… 右 田 正 男
岡 田 稔

80. 魚肉の坐りについて—II.

坐りに対するアルカリ金属塩の影響 …………… 右 田 正 男
岡 田 稔

81. 塩蔵鯨肉の変質判定に就て …………… 天 野 慶 之
富 谷 章 子

82. 塩蔵鯨肉中の揮発酸のペーパー・クロマトグラフに依る分別に就て …… 天 野 慶 之
富 谷 章 子

83. 魚肉の腐敗に伴うアミノ酸の消長に就て …………… 天 野 慶 之
尾 藤 方 通

84. 魚肉の pH に関する研究
- 第1報 ビンナガマグロ各部位 pH の新鮮時の変動について 河藤天富 端正慶章 治生之子
(マグロ肉に関する研究—I.)
85. 防腐剤の作用機構に関する研究—I.
- Formaldehyde に対する Cysteine の拮抗現象に就て 山田金次郎
86. アサリ・ハマグリ の棲息密度と生長との関係、並びに相互間の
影響について 相良順一郎
87. 水中を動く網地が受ける水の抵抗—II.
- 網目の形状の変化と流水抵抗 官野 本村 秀正 明恒
88. 太平洋西北部の表層から得られたミヅウオグマシ (新称) とエチオピア... 阿 部 宗 明
89. 魚類体中のビタミン A の消長に関する研究—I.
- アブラザメ *Squalus suckleyi* に関する研究 東平清山菊 秀 雄 雄一子彌嶺
尾水田 充地 阿
90. 野嶋沖合に於ける黒潮隣接水域の水平混合と流動 平 野 敏 行
91. 鋼索深度更正の一つの試み 平 野 敏 行
92. 魚類体中のビタミン A の消長に関する研究—II.
- 鮫類体中に於けるビタミン A の分布 東平清山菊 秀 雄 雄一子彌嶺
尾水田 充地 阿
93. 深海産鮫類肝油の利用に関する研究—II.
- 炭化水素の定量法について 東金杉 子井 秀 雄 雄一郎
徳 五 三
94. 深海産鮫類肝油の利用に関する研究—III.
- 炭化水素中の Squalene 量の算出について 東金杉 子井 秀 雄 雄一郎
徳 五 三
95. れん製品の研究—III.
- すり身の物性の測定法について 松新 本井 重と 一み 一郎子
96. 水産皮革の理化学的研究—IV.
- サメ皮の水分に就いて 高塩 橋 豊 雄子
川 あ や
97. 水産皮革の理化学的研究—V.
- サメ皮の圧出水分について 高 橋 豊 雄
98. 八丈島のトビウオ類に就いて及び日本近海のトビウオ類の学名
に就いて—I. トビウオ 阿 部 宗 明

99. 年令組成から推定された生残率の比推定による精度計算法—I。
 魚体抽出が単純抽出であつた場合 田 中 昌 一
100. 水産動物のビタミン B₁₂ について—II。
 魚類のビタミン B₁₂ 含量 (其の二) 築 瀬 正 明
101. 水産動物のビタミン B₁₂ について—III。
 貝類のビタミン B₁₂ 含量 築 瀬 正 明
102. ねり製品の保蔵の研究—I。
 ねり製品の腐敗判定について 内 山 均
 横 山 和 吉
103. ねり製品の保蔵の研究—II。
 ねり製品の腐敗に伴う揮発酸のペーパークロマトグラフによる
 検出について 内 山 均
 横 山 和 吉
104. 食品防腐剤 (フラスキン, D・H・A・パナゾーン) 並に紫外線灯
 の煉製品に対する防腐に関する研究 鉄 本 総 吾
 内 山 山 和 均
 横 山 山 和 吉
 興 津 知 明
105. 防腐剤の作用機構に関する研究—III。
 Cysteine 代謝に及ぼす Formaldehyde の影響 山 田 金 次 郎
 有 賀 佐 代 子
106. 底曳網の模型実験 野 村 正 恒
 安 井 達 夫
107. 商用周波交流による電気スクリーンの性能について 橋 本 鶴 夫
108. 北海道西岸で漁獲されたホツケの食餌について 竹 村 嘉 夫
 山 根 隆 韓

第7号.....昭和29年6月

水 産 生 物

水 産 資 源

- 田 中 昌 一 (業績 B. No. 119)
 年令組成から推定された生残率の比推定による精度計算法—I。
 体長により層別して得られた年令組成の場合
- 田 中 昌 一 (業績 B. No. 121)
 体長により層別する二重抽出法によつて推定された年令組成の精度

貝 類

- 猪 野 峻 (業績 B. No. 120)
 サベエ (*Turbo cornutus* SOLANDER) の生態学的研究——I.
 環境の相違による棘の消長

藻 類

- 須藤俊造・梅林 脩 (業績 B. No. 139)
 アサクサノリの「アナクサレ病」(新称)について
 須藤俊造・梅林 脩 (業績 B. No. 140)
 ノリのクサレに対する二、三の薬剤の抑制効果

プランクトン

- 高 野 秀 昭 (業績 B. No. 142)
 八丈島の海産珪藻類(予報)
 高 野 秀 昭 (業績 B. No. 143)
 簡易な深層プランクトン採集法

海 洋

- 深 井 麟 之 助 (業績 B. No. 113)
 北太平洋赤道附近に於ける栄養塩類の分布に就て

漁 具・漁 法

- 官 本 秀 明 (業績 B. No. 114)
 桁網にはいる魚は囊の位置・網の種類をどのように選択するか——I.
 カイズ・クロダイ
 官本秀明・塩田衛二 (業績 B. No. 133)
 桁網にはいる魚は囊の位置・網の種類をどのように選択するか——II.
 スッキ・ブリ・インダイ其他
 官本秀明・塩田衛二 (業績 B. No. 136)
 桁網にはいる魚は囊の位置・網の種類をどのように選択するか——III.
 ヒラメ・カレイ・アナゴ・ウナギ其他

水 産 機 械

- 源生一太郎・橋本鶴夫 (業績 B. No. 129)
 漁船機関の排気熱を利用する吸収式冷凍機の試作研究
 松本重一郎・相良順一郎・新井とみ子 (業績 B. No. 141)

ひき肉の細かさの測定について（チヨツパーの研究）

水産物利用及化学

保 蔵 ・ 変 敗 要 因

天野慶之・尾藤方通・河端俊治 （業績 B. No. 118）

漁獲直後の処理方法が肉質に及ぼす影響——Ⅰ.

ソーダカツヲ筋肉の解糖作用の相違に就て

天野慶之・宮谷章子 （業績 B. No. 125）

冷凍メカジキの緑変現象に関する研究——Ⅱ. 緑変の発生要因に就て

戸沢晴巳・興津知明 （業績 B. No. 122）

ニトロフラン誘導体による細菌脱アミノ反応の阻害に就て

魚介肉・蛋白質

松本重一郎・新井とみ子 （業績 B. No. 128）

れん製品の研究——Ⅳ. すり身と製品との物性の変化について

右田正男・岡田 稔 （業績 B. No. 116）

魚肉の坐りにについて——Ⅲ. 坐りに対する有機変性剤の影響

岡田 稔・多田節子 （業績 B. No. 110）

魚介肉の膨潤——Ⅰ. 酸及びアルカリの影響

高橋豊雄・竹井 誠 （業績 B. No. 126）

鰻の吸水について——Ⅰ. 乾燥方法及び貯蔵の影響

魚油・ビタミン

東 秀雄・村山繁雄・田部井菊子 （業績 B. No. 115）

水産動物油の酸化、重合に関する研究——Ⅰ.

酸化、重合による食用油の製造に関する研究

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎 （業績 B. No. 127）

深海産鮫類肝油の利用に関する研究——Ⅳ.

ユメザメ（*Centroscymnus owstoni* GARMAN）に於ける炭化水素の消長について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎 （業績 B. No. 130）

深海産鮫類肝油の利用に関する研究——Ⅴ.

ヘラツノザメ類 *Deania* spp. に於ける炭化水素の消長について

東 秀雄・金子徳五郎・杉井麒三郎 （業績 B. No. 131）

深海産鮫類肝油の利用に関する研究——Ⅵ.

アイザメ類（*Centrophorus* spp.）の肝油の炭化水素含量について

金田尚志・石井清之助 （業績 B. No. 117）

脂質の栄養価に関する研究——Ⅷ.

高度不飽和脂肪酸の栄養価及び毒性について (1)

金田尙志・荒井君枝 (業績 B. No. 124)

脂質の栄養価に関する研究——K. アブラザメ重合肝油の栄養

金田尙志・桜井寿恵 (業績 B. No. 135)

脂質の栄養価に関する研究——X. 高級アルコールと脂肪酸

のエステルの大量投与による白鼠のセボレヤ発生について (その1)

金田尙志・石井清之助 (業績 B. No. 123)

南氷洋産 *Ophiodon* sp. の脂肪酸組成

東 秀雄・平尾秀一・山田充阿彌・菊地 嶺 (業績 B. No. 134)

深海産鮫カエルザメ (*Heteroscymnus longus* TANAKA) のビタミンA含量

平尾秀一・山田充阿彌・菊地 嶺 (業績 B. No. 132)

魚肉のビタミンAに関する研究——I.

魚体の部位によるビタミンA含量の差異

築 瀬 正 明 (業績 B. No. 145)

水産物のビタミン B₁₂ について——IV.

「ヒトデ」のビタミン B₁₂ について (其の1)

水産皮革

高橋豊雄・田中武夫 (業績 B. No. 109)

水産皮革の理化学的研究——VI. サメ皮の保蔵について

高橋豊雄・田中武夫 (業績 B. No. 111)

水産皮革の理化学的研究——VII. サメ皮の保蔵について

高橋豊雄・田中武夫 (業績 B. No. 111)

水産皮革の理化学的研究——VIII. 魚皮革の耐熱性に就いて (其の3)

高 橋 豊 雄 (業績 B. No. 138)

水産皮革の理化学的研究——K. サメ皮の膨潤について (其の1)

BULLETIN OF TOKAI REGIONAL FISHERIES

RESEARCH LABORATORY

TABLE OF CONTENTS

	No. 1. December, 1950.	Contribution. A. No.
AMANO, K.		
Chemical studies on the freshness test of aquatic food products.		1
No. 2. January, 1951.		
MIYAMOTO, H.		
Study on the setnet.		2
No. 3. January, 1952.		
Contribution. B. No.		
HIGASHI, H., KANEDA, T. and ISHII, S.		
Studies on the nutritive value of lipids.		
Part I. Nutritive value of fin whale oil and its polymerized oil.		1
HIGASHI, H., KINUMAKI, T. and UMEMOTO, S.		
Liver oil extraction by radio heater.		2
AMANO, K. and TOMIYA, F.		
Simplified test on the freshness of fin meat.		
(5) Effect of freshness of fish meat on the stability of its aqueous extract against alcohol.		3
KANEDA, T., OKADA, M. and YAMADA, J.		
Study on the nutritive values of "Soy-sauce" prepared fish meat.		4
ARAKAWA, K.		
Melanophorhormone of fish.		
I. Effect of the freshness of fish upon the potency of melanophormones.		5
YAMADA, K. and SUZUKI, T.		
Citric acid formation in fish.		9
HASHIMOTO, Y., KANNA, K. and SHIOKAWA, A.		
On shell-fish poisons.		
I. Paralytic poison (Preliminary report).		7
TAKAHASHI, T. and TANAKA, T.		
Physico-chemical study on the skin and leather of marine animals.		
III. Preservation of shark-skin (1).		8
MIGITA, M. and TAKEI, M.		
Tanning net in sea water.		6
NITTA, T., OKADA, M. and UMEMOTO, S.		
Studies on the salted whale meat produced in the Atlantic Ocean.		10
SUTO, S.		
Studies on shedding swimming and fixing of the spores of seaweeds.		11
UDA, M.		
On the fluctuation of oceanic current.		
2nd report. Drift current in Japan Sea, Yellow Sea and East China Sea.		12
HASHIMOTO, Y.		
On the toxicity of a puffer "Nashi-fugu" (<i>Sphoeroides uermicularis radiatus</i>).		15
SAHASHI, K., NAKAYAMA, A., HIRAO, S. and KINUMAKI, T.		

The biological potency of vitamin A in whale liver oil and its molecular distillates.	16
HASHIMOTO, Y. and MIGITA, M.	
On the shell-fish poisons.	
I. Inadequacy of acidulated alcohols with hydrochloric acid as solvent.	17
DOI, T.	
On the fishery of "IWASHI" in the Inland-Sea.	
I. The secular variation of yield.	18
SUTO, S.	
Shedding, floating and fixing of the spores of <i>Porphyra tenera</i>	19
SUTO, S.	
On the life history of <i>Porphyra tenera</i>	20
KAWANA, T.	
Studies on the stock of Hokkaido herring.	
III. How many herrings are produced per individual.	21
KAWANA, T.	
Studies on the stock of Hokkaido herring.	
IV. Appearance of young herring along the coast of North-eastern Hondo correlated with the production of plentiful year-classes along the Western coast of Hokkaido.	22
HIGASHI, H. and KANEDA, T.	
Studies on the nutritive value of lipids.	
(III) Nutritive value of polymerized sardine oil. (1)	23
HIGASHI, H., OKADA, M. and YAMADA, J.	
Chemical study on putrefaction of fish muscle.	
Part 2. Influences of putrefying conditions on the decomposition products.	26
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(3) Why do not fertilize the ovarian eggs? —Where and when do the eggs mature?	28
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(4) Discharge by KCL injection.	29
HIGASHI, H., OKADA, M. and YAMADA, J.	
Chemical study on putrefaction of fish muscle.	
Part 3. Manufacture of food yeast from putrefied fish.	27
HIGASHI, H., OKADA, M. and YAMADA, J.	
Chemical study on putrefaction of fish muscle.	
Part 1. Decomposition products of fish muscle under aerobic condition.	25
HIGASHI, H., KANEDA, T. and ISHII, H.	
Studies on the nutritive value of lipids.	
Part IV. Nutritive value of polymerized oil. (2)	32
MIGITA, M. and HASHIMOTO, Y.	
On the puffer roe pickled in rice-bran.	31
HASHIMOTO, Y. and MIGITA, M.	
On the assay method of puffer poison.	30
NOMURA, M.	

Model experiments on two boat type trawl net.	33
ABE, T.	
Notes on the young of the "Hokke". <i>Pjeurogrammus azonus</i> JORDAN ET METZ.	34
HIGASHI, H. and KINUMAKI, T.	
Simplified determination of non-saponifiable matter in shark liver oil.	35
HIGASHI, H. and KANEKO, T.	
Foaming tendency of the partially reduced fish oil as flying oil. (Part II).....	36
SUTO, S.	
On shedding of eggs, liberation of embryos and their later fixing in <i>Hijikia fusiforme</i>	37
SUTO, S.	
On growth "Bush" in <i>Hijikia fusiforme</i>	42
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(5) A method of obtain mature eggs from mantle piece.	38
HIGASHI, H., KANEDA, T., SHINMA, Y. and YAMAMOTO, T.	
Biological activity of kitol and its thermally decomposed products.	39
TETSUMOTO, S., TAKASE, A. and YAMADA, K.	
Studies on the bacterial contamination and sanitation of the fish market (Preliminary Report).	41
UDA, M.	
On the fluctuation of the main stream axis and its boundary line of Kuroshio.	44
No. 4. September, 1952. Contribution. B. No.	
HONJO, K.	
Distributon of copepoda in the adjacent seas of the Izu Island during winter and spring.	24
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(7) Acid inhibition of spawning by KCl.	43
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(8) Comparison of inducing abilities of spawning among salts of alkali metals and alkali earth metals.	49
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(9) Mechanism of spawning by temperature rise.	50
HIGASHI, H. NITTA, T., NAGAKURA, K. and UMEMOTO, S.	
Studies on the utilization of fish meat for food.	53
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(6) Discharge by alkali treatment.	46
YAMADA, K.	
Studies on the mechanism of action of preservation.	
1. Antibacterial action of hexamethylenetetramine and formaldehyde.	43
MATSUMOTO, J., TANAKA, T. and ARAI, T.	
A study of mixing power of the grinding and mixing machine (Raikaiki).	51

HIGASHI, H. and KANEDA, T.	
Studies on the nutritive value of lipids. Part V. Nutritive value of polymerized Sardine oil. (3).....	47
SUTO, S. and FUJIYAMA, T.	
On the life history of <i>Porphyra tenera</i> . II	45
TAKAHASHI, T., MATSUMOTO, J. and ARAI, T.	
Studies on fish meat jellies.	
1. The relationship between the freshness of shark meat and its ability to form "Kamaboko" jelly.	54
KANEDA, T.	
Studies on the composition of fatty acids of the "Black Cod", <i>Erilepis zonifer</i> -body oil and its nutritive value.	55
KANEDA, T.	
Studies on oils and sterols of algac.	
Part II. Structure of <i>Sargassum</i> -sterol.	58
MIGITA, M., MATSUMOTO, J., KINOSHITA, H., SASAKI, A. and ASHIKAWA, I.	
Studies on the hypophyseal hormone of fishes.	
1. Stimulating effect upon the ovulation of trout.	52
HIRAO, S. and KINUMAKI, T.	
Lipids of pyloric caeca of cod (<i>Gadus macrocephalus</i> Tilesius).	57
MIYAMOTO, H., NOMURA, M. and SHIMOZAKI, Y.	
Resistance of plane net against flow of water.	
1. Effect of knot type on the resistance of net.	56
TAKEMURA, Y.	
Morphometric measurements of the "Hokke", <i>Pleurogrammus azonus</i> , from Hokkaido.	59
MATSUMOTO, J. and ARAI, T.	
Studies on fish meat jellies.	
II. A method for determining jelly strength of fish meat jellies.	60
TAKEMURA, Y.	
Observation of the scale of the "Hokke", <i>Pleurogrammus azonus</i> , by the use of polarized light.	61
TAKEMURA, Y.	
Studies on the method of tagging.	
I. Notes on the resistance of wire used for tagging experiment against corrosion.	62
YANASE, M.	
Studies on the vitamin B ₁₂ of aquatic animals.	
I. The vitamin B ₁₂ content of fishes. (1).....	63
SUTO, S.	
On shedding of zoospores in some algae of laminariaceae. II	65
TAKEMURA, Y.	
On the ovary of ataka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i> JORDAN et METS.	66
No. 5. December, 1952. Contribution. A. No.	
INO, S.	
Biological studies on the propagation of Japanese abalone (Genus <i>Haliotis</i>).	3
No. 6. September, 1953. Contribution. B. No.	

FUKAI, R.

Seasonal variations of minor chemical constituents in the waters of the Zunan-Kuroshio region—I.

On nitrogen phosphorus content ratio with the behaviors of nitrate and phosphate 64

ABE, T. and ICHIKAWA, Z.

Preliminary report on the tagging experiments of the "Hokke", *Pleurogrammus azonus*

JORDAN et METZ, carried out in Japan Sea off the coasts of Note Peninsula 67

KAWADA, S. and YOSHIMUTA, C.

Fresh-water fish, *Hyphomesus olidus* and *Zacco platypus* are attracted by artificial light 68

KAWADA, S. and YOSHIMUTA, C.

Sounding of an inland lake by fish-finder 69

HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Determination of vitamin A in fish meat, dairy products and margarine 73

MIGITA, M., MATSUMOTO, J. and SATOMI, Y.

Studies on fish net preservation by copper sulfate—I.

A simple determination of copper sulfate 74

AMANO, K.

Action of *Pseudomonas fluorescens* upon 5-nitro-2-furfuraldehyde semicarbazone 75

KANEDA, T. and ISHII, S.

Studies on the nutritive values of lipids—VI.

Nutritive values of *Elasmobranchii*-liver oils 76

KANEDA, T. and ISHII, S.

Studies on the nutritive values of lipids—VII.

Nutritive values of component fatty acids of hardened sardine oil 77

SAGARA, J.

On the taxonomic difference between *Venerupis semidecussata* and *V. variegata* 78

MIGITA, M. and OKADA, M.

Setting phenomenon of fish muscle—I.

Influence of electrolytes 79

MIGITA, M. and OKADA, M.

The setting Phenomenon of fish muscle—II.

Influence exerted by alkaline salts 80

AMANO, K. and TOMIYA, F.

Evaluation of spoilage for cured whale meat 81

AMANO, K. and TOMIYA, F.

Identification of volatile acids in cured whale meat by paper partition chromatography 82

AMANO, K. and BITO, M.

Consequence of free amino acids generated from decomposing fish muscle 83

KAWABATA, T., FUJIMAKI, M., AMANO, K. and TOMIYA, F.

Studies on pH of fish muscle—I.

Variation in pH of fresh albacore muscle on the locality examined. (Studies on the tunu meat—1) 84

YAMADA, K.

Studies of the mechanism of action of preservatives—II.

Antagonism of formaldehyde action by cysteine 85

SAGARA, J.

- On the relationship between population density and growth of the clams, *Venerupis semi-decussata* and *Meretrix meretrix lusoria* with the interactive influence upon their growth 86
- MIYAMOTO, H. and NOMURA, M.

Resistance of plane net against flow of water—II.

- Effect of different shapes of the mesh upon the resistance of net against the flow 87
- ABE, T.

- Records of the "Mizu-uo-damashi" (new Japanese name), *Anotopterus pharao*, and a record of the "Etchiopia", *Bramaraii*, from near the surface of the North-western Pacific ... 88
- HIGASHI, H., HIRAO, S., SHIMIZU, K., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Studies on fluctuation of the vitamin A content in fishes—I.

- Study on vitamin A in the dogfish, *Squalus suckleyi* 89
- HIRANO, T.

- Horizontal mixing and flow in a boundary area of the Kuroshio off Nojima-Zaki 90
- HIRANO, T.

- An attempt to correct errors of the sounding caused by wire inclination 91
- HIGASHI, H., HIRANO, S., SHIMIZU, K., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Studies on fluctuation of the vitamin A content in fishes—II.

- Study on vitamin A in sharks 92
- HIGASHI, H., KANEDA, T. and SUGII, K.

Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—II.

- The determination of hydrocarbons 93
- HIGASHI, H., KANEDA, T. and SUGII, K.

Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—III.

- The determination of the squalene content in hydrocarbons 94
- MATSUMOTO, J. and ARAI, T.

Studies on fish meat jellies—III.

- Measurement of physico-chemical properties of fish paste 95
- TAKAHASHI, T. and SHIOKAWA, A.

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—IV.

- On the water in shark skin 96
- TAKAHASHI, T.

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—V.

- On the expressible water in shark skin 97
- ABE, T.

Notes on the flying-fishes of Hachijo Island, with nomenclatorial remarks on the flying-fishes of the mainland of Japan and Hokkaido—I.

- "Tobi-uo", *Prognichthys agoo* 98
- TANAKA, S.

The method to calculate precision of survival rate estimated from age-composition, by ratio estimate—I.

- A method applied to random samplings 99
- YANASE, M.

Studies on the vitamin B₁₂ of aquatic animals—II.

- The vitamin B₁₂ content of fish (2) 100

YANASE, M.	
Studies on the vitamin B ₁₂ of aquatic animals—Ⅱ.	
The vitamin B ₁₂ content of shell fish	101
UCHIYAMA, H. and YOKOYAMA, W.	
A study on the preservation of fish cake—I.	
Chemical determination of the quality of fish cake	102
UCHIYAMA, H. and YOKOYAMA, W.	
A study on the preservation of fish cake—Ⅱ.	
Detection of volatile acid in fish cake by paper chromatograph	103
TETSUMOTO, S., UCHIYAMA, H., YOKOYAMA, W. and OKITSU, T.	
Experiment on the preservation of fish cake by chemicals and ultraviolet ray	104
YAMADA, K. and ARIGA, S.	
Studies on the mechanism of action of preservatives—Ⅲ.	
Effect of formaldehyde on cysteine metabolism of bacteria	105
NOMURA, M. and YASUI, T.	
Model experiments on trawl nets of various types	106
HASHIMOTO, T.	
An experiment on the performance of an electric fish screen	107
TAKEMURA, Y. and YAMANE, T.	
Notes on the food of <i>Pleurogrammus azonus</i> taken from the Western coast of Hokaido	108

AQUATIC ANIMALS AND PLANTS

Fisheries Resources

TANAKA, S.	(Contribution B. No. 119)
The method to calculate precision of survival rate estimated from age-composition, by ratio estimate—Ⅱ. A method applied to age-composition obtained using length for stratification.	
TANAKA, S.	(Contribution B. No. 121)
Precision of age composition of fish estimated by double sampling method using the length for stratification.	

Shellfish

INO, T.	(Contribution B. No. 120)
Ecological studies of <i>Turbo cornutus</i> SOLANDER—I. Changes of the spines on the shell due to environments.	

Aquatic Plants

SUTO, S. and UMEBAYASHI, O.	(Contribution B. No. 139)
On the "Perforating disease" in Nori (<i>Porphyra</i>) culture.	

- SUTO, S. and UMEBAYASHI, O. (Contribution B. No. 140)
On the suppressing action of some agents on the diseases in Nori
(*Porphyra*) culture.

Plankton

- TAKANO, H. (Contribution B. No. 142)
Preliminary report on the marine diatoms from Hachijo Island, Japan.
- TAKANO, H.
A simple method for frequent sampling of plankton from deep layers.

OCEANOGRAPHY

- FUKAI, R. (Contribution B. No. 113)
On the distribution of nutrient salts in the equatorial North Pacific.

FISHING GEAR AND METHODS

- MIYAMOTO, H. (Contribution B. No. 114)
How do fish select positions of and materials for the bag when entering into "Masu-ami"?—I. Experiments with the black porgy,
Sparus swinhonis GÜNTHER.
- MIYAMOTO, H. and SHIODA, E. (Contribution B. No. 133)
How do fish select positions and kinds of the bags when entering into "Masu-ami"?—II. Field tests with the sea bass, *Lateolabrax japonicus* and several other species.
- MIYAMOTO, H. and SHIODA, E. (Contribution B. No. 136)
How do fish select positions and kinds of the bags when entering into "Masu-ami"?—III. Field tests with flatfishes, eels and other marine animals.

FISHERIES MACHINERY

- GENSHO, I. and HASHIMOTO, T. (Contribution B. No. 120)
Studies on an absorption refrigerating machine utilizing the exhaust heat of a fishing vessel engine.
- MATSUMOTO, J. J., SAGARA, J. and ARAI, T. (Contribution B. No. 141)
On the estimation of the fineness of chopped meat (A study on the chopper).

UTILIZATION AND CHEMISTRY

OF AQUATIC PRODUCTS

Preservation and Cause of Spoilage

- AMANO, K., BITO, M. and KAWABATA, T. (Contribution B. No. 118)
Handling effect upon biochemical change in the fish muscle immediately after catch—I. Difference of glycolysis in the frigate mackerel killed by various methods.
- AMANO, K. and TOMIYA, F. (Contribution B. No. 125)
Studies on the green discoloration of frozen sword fish—II.
Some experiments on the cause of the discoloration.
- TOZAWA, H. and OKITSU, T. (Contribution B. No. 122)
Inhibition of bacterial deamination by nitrofurant derivatives.

Muscles and Proteins of Aquatic Animals

- MATSUMOTO, J. J. and ARAI, T. (Contribution B. No. 128)
On relationships between physico-chemical properties of paste and steamed jelly.
- MIGITA, M. and OKADA, M. (Contribution B. No. 116)
Setting phenomenon of fish muscle—III. Action of organic denaturants especially on the formation of friable jellies.
- OKADA, M. and TADA, S. (Contribution B. No. 110)
Swelling of aquatic animal muscles—I. Influence of pH.
- TAKAHASHI, T. and TAKEI, M. (Contribution B. No. 126)
Absorption of water by dried squid meat—I.
Effect of drying process and storage conditions.

Fish Oils and Vitamins

- HIGASHI, H., MURAYAMA, S. and TABEL, K. (Contribution B. No. 115)
Studies on the polymerization and oxidation of marine animal oils—I.
Preparation of edible oil from marine animal oils.
- HIGASHI, H., KANEKO, T. and SUGII, K. (Contribution B. No. 127)
Studies on the utilization of the liver oil of deep sea sharks—IV.
Hydrocarbon contents in "Yumezame", *Centroscymnus owstoni* GARMAN.
- HIGASHI, H., KANEKO, T. and SUGII, K. (Contribution B. No. 130)
Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—V.
Hydrocarbon contents in "Heratsunozame", *Deania* spp.
- HIGASHI, H., KANEKO, T. and SUGII, K. (Contribution B. No. 131)
Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—VI.
Hydrocarbon contents in the liver oil of the "Aizame", *Centrophorus* spp.
- KANEDA, T. and ISHII, S. (Contribution B. No. 117)

Studies on the nutritive values of lipids—VIII.

Nutritive value or toxicity of highly unsaturated fatty acids (1).

KANEDA, T. and ARAI, K. (Contribution B. No. 124)

Studies on the nutritive value of lipids—K.

Nutritive value of polymerized liver oil of dog fish.

KANEDA, T. and SAKURAI, S. (Contribution B. No. 135)

Studies on the nutritive value of lipids—X. Seborrhea forming activity of ester of fatty acids with higher alcohols upon the rats (1).

KANEDA, T. and ISHII, S. (Contribution B. No. 123)

The component fatty acids of *Ophiodon* sp.

HIGASHI, H., HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R. (Contribution B. No. 134)

Vitamin A content of "Kaeruzame," *Heteroscymnus longus* Tanaka, a kind of deep sea sharks.

HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R. Contribution B. No. 132)

Vitamin A in fish meat—I. Variation in the vitamin A content in fish meat by the anatomical locality.

YANASE, M. (Contribution B. No. 145)

Studies on vitamin B₁₂ of aquatic animals—IV.

The vitamin B₁₂ of the starfish (1).

Skin and Leather of Aquatic Animals

TAKAHASHI, T. and TANAKA, T. (Contribution B. No. 109)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—VI.

On the spoilage of shark skin.

TAKAHASHI, T. and TANAKA, T. (Contribution B. No. 111)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—VII,

On the preservation of shark skin.

TAKAHASHI, T. and TANAKA, T. (Contribution B. No. 112)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—VIII.

On the heat stability of fish skin and leather (3)

TAKAHASHI, T. (Contribution B. No. 138)

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—K.

Swelling of shark skin (1)

